



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese e caracterização de complexos de η^6 -arenorutênio (II) e 2,2'-bisbipiridinarutênio com ligantes baseados em feniletinil-piridina e fenilazo-piridina.

Jaqueline Pazinato

Herbert Winnischofer
Orientador

CURITIBA
2014

JAQUELINE PAZINATO

Síntese e caracterização de complexos de η^6 -arenorutênio (II) e 2,2'-bisbipiridinarutênio com ligantes baseados em feniletinil-piridina e fenilazo-piridina.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Herbert Winnischofer

CURITIBA

2014

P348s

Pazinato, Jaqueline

Síntese e caracterização de complexos de η^6 -arenorutênio (II) e 2,2'-bisbipiridinarutênio com ligantes baseados em feniletinil-piridina e fenilazopiridina / Jaqueline Pazinato. – Curitiba, 2014.

84f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

Orientador: Herbert Winnischofer.

Bibliografia: p. 78-84.

1. Rutênio. 2. Fotoquímica. 3. Química inorgânica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Winnischofer, Herbert. III. Título.

CDD: 661.0632

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE N6-ARENO RUTÊNIO (II) E
2,2'-BIS-PIRIDINARUTENIO COM LIGANTES BASEADOS EM FENIL-PIRIDINA E
FENILAZO-PIRIDINA**

por

JAQUELINE PAZINATO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

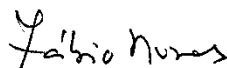
Orientador:



Prof. Dr. Herbert Winnischhofer
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Wagner de Assis Alves
Instituto de Química – UFRJ



Prof. Dr. Fabio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 14 de fevereiro de 2014.

Aos meus pais José e Lúcia, pelo imenso apoio, confiança, sacrifício e exemplo de trabalho, humildade e honestidade.

AGRADECIMENTOS

Obrigado Senhor por minha família, pelos meus amigos, pelo ar que respiro e pelos dons que me deste. Eu te agradeço Senhor meu Deus por este momento de alegria e conquista.

À minha querida e amada mãe Lúcia pelas suas palavras de incentivo e transmissão de calma nos momentos de angústia. Ao meu amado pai José pelo imenso apoio e incentivo para que eu não desistisse. Obrigada por toda minha vida e pelo amor incondicional.

À minha irmã Janaína pelo imenso apoio e compreensão. À minha querida sobrinha Isadora pelos momentos de alegrias.

Ao Prof. Dr. Herbert Winnischofer pela orientação deste trabalho, oportunidade, paciência e confiança depositada em mim, assim como todo o apoio e tempo para a construção do conhecimento. Fatores estes que foram de fundamental importância para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes pela contribuição neste trabalho através da banca de qualificação e defesa. Além dos conhecimentos transmitidos na disciplina da pós-graduação. E ao Prof. Dr. Marcio Peres de Araujo pela contribuição na banca de qualificação.

Ao Prof. Dr. Wagner de Assis Alves por aceitar participar da avaliação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo e ao Dr. Eduard Westphal por fornecer os ligantes utilizados neste trabalho.

À querida amiga Denize Hoffmeister, que tive a alegria de conhecer. Por toda sua paciência e ajuda em muitos aspectos para a realização deste trabalho. À sua família que me acolheu carinhosamente.

À Karine Naidek, amiga de grupo, pelas análises de RMN e pelas inúmeras discussões de resultados.

Aos amigos do Laboratório de Inorgânica Aplicada (Amarelo) Cristiano, Lucas, Maurício, Otávio, Patrícia e Siddhartha. Aos demais amigos do DQ, Amanda, Franciele e Liliam.

Aos amigos Ana Paula, Ana Carol e Douglas pela amizade, apoio e companheirismo desde a graduação. E aos amigos Leonardo, Euripedes e Carmem.

Às minhas amigas/irmãs Pricila e Aline pelo imenso apoio e amizade. Pois verdadeiras amizades continuam a crescer mesmo com longas distâncias.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química pelo apoio institucional.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

“A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo.”

Nelson Mandela

***“Nunca deixe que lhe digam
Que não vale a pena acreditar no sonho que se tem
Ou que seus planos nunca vão dar certo
Ou que você nunca vai ser alguém
Tem gente que machuca os outros
Tem gente que não sabe amar
Mas eu sei que um dia a gente aprende
Se você quiser alguém em quem confiar
Confie em si mesmo
Quem acredita sempre alcança.”***

Renato Russo

RESUMO

Neste trabalho estão descritas as sínteses e as caracterizações, estrutural, eletrônica e eletroquímica, dos compostos derivados de η^6 -arenorutênio(II) e 2,2'-bisbipiridinarutênio com os ligantes de cadeia longa 4-(4'-dodeciloifeniletinil)piridina e 4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina. Esses ligantes possuem uma porção alifática que garante a auto-organização e uma porção aromática com nitrogênio piridínico coordenante. A caracterização estrutural foi realizada por ESI-MS, RMN de ^1H e FTIR. As caracterizações eletrônica e eletroquímica foram realizadas por espectroscopias Raman e UV-vis, voltametria cíclica e espectroeletroquímica UV-vis. Os compostos derivados de 2,2'-bisbipiridinarutênio exibiram pico de íon molecular e os dados de RMN e FTIR estão de acordo com as estruturas propostas. No entanto, os derivados de η^6 -arenorutênio exibiram apenas picos de fragmentos no ESI-MS, porém os resultados de RMN de ^1H , FTIR, UV-vis e Raman indicaram a existência dos complexos monocoordenados dos arenorutênios. Os compostos derivados de Rubipy absorvem intensamente a luz visível devido às transições de transferência de carga (MLCT). Os ligantes de cadeia longa azo- e etinilpiridina apresentaram banda de absorção no UV com valores de ϵ próximos e exibiram caráter π -aceitador. Como consequência, foi observada estabilização dos complexos de rutênio em mais baixo estado de oxidação através do deslocamento do potencial redox para valores mais positivos. Filmes Langmuir-Blodgett dos compostos derivados de 2,2'-bisbipiridinarutênio foram estudados e os resultados indicaram uma organização molecular no empacotamento das espécies nos filmes.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of η^6 -areneruthenium(II) and 2,2'-bisbipyridineruthenium (II) derived compounds with the ligands 4-(4'-dodeciloxyphenylethynyl)pyridine and 4-(4'-dodeciloxyphenylazo)pyridine. These ligands have an aliphatic long chain moiety that ensures the molecular self-assembly, and a conjugated aromatic portion with *N*-pyridine coordinating atom. The structural characterization was carried out by ESI-MS, ^1H -NMR and FTIR. The electronic and the electrochemical characterizations were carried out by Raman and UV-vis spectroscopies, cyclic voltammetry and UV-vis spectroelectrochemistry. The amphiphilic 2,2'-bisbipyridineruthenium derivative exhibited the molecular ion (M^+) peak, and the ^1H -NMR and FTIR data are in agreement with the proposed structures. Different from 2,2'-bisbipyridineruthenium derivatives, the η^6 -areneruthenium derivatives exhibited fragments at the ESI-MS spectra. Never the less, ^1H -NMR, FTIR, Raman and UV-vis data indicated the existence of monoamphiphilic monocoordinated areneruthenium complexes. The 2,2'-bisbipyridineruthenium compounds strongly absorb in visible region due to charge transfer transitions (MLCT), whilst azo- and ethynylpyridine ligands showed intense absorption bands in the UV. These ligands exhibit π -acceptor character. Consequently, ruthenium complexes were stabilized in the +2 oxidation state, evidenced by positive shift of the redox potentials. Langmuir-Blodgett films of the 2,2'-bisbipyridineruthenium compounds were studied and the results indicated a molecular self-assembly in the film.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de campo cristalino ilustrando o desdobramento dos orbitais d de um complexo de rutênio(II), num campo octaédrico regular.	2
Figura 2. Complexos de rutênio (II) polipiridínicos mais comuns: tris(bipiridina)rutênio(II) e dicloro bisbipiridina rutênio(II).....	3
Figura 3. Diagrama de Jablonski, mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula absorver um fóton com energia da faixa ultravioleta ou visível. S_0 é o estado eletrônico fundamental, S_1 e T_1 são os estados excitados singleto e tripleto de menor energia, respectivamente. S_2 é um segundo estado excitado singleto. Adaptado de Sotomayor <i>et al.</i> ²⁰	6
Figura 4. Reação atualmente empregada para a formação do $[(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$... 8	8
Figura 5. Inserção de funcionalidade de complexos de areno-rutênio. Adaptado de Smith <i>et al.</i> ⁴⁶	9
Figura 6. Síntese de complexos de areno rutênio com 2,2'-dipiridil- <i>N</i> -arilimina. ⁵²	10
Figura 7. Representação estrutural do ligante arilazopiridina (azpy) e a representação dos isômeros $[\text{Ru}(\text{azpy})_2\text{Cl}_2]$. Nos esquemas dos isômeros está representada por <i>cis</i> (c) e <i>trans</i> (t) a orientação do ligante cloreto (Cl). A coordenação do ligante azpy está representado por (P) nitrogênio da piridina e (A) nitrogênio do grupo azo.....	12
Figura 8. Estruturas de rutênio (II) areno (RAPTA). ⁵⁷	13
Figura 9. Estrutura da molécula 4,4'-(azobenzeno).....	13
Figura 10. Mecanismo de fotoisomerização do <i>trans</i> -azobenzeno.	14
Figura 11. Moléculas anfifílicas solúveis em água com formação de micelas.....	16
Figura 12. Efeitos de corrente de anel do benzeno. Adaptado de Silverstein <i>et al.</i> ⁸² ...	28
Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do composto RubipyL1 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$) em CDCl_3	30
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H do composto RubipyL2 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6$) em CDCl_3	31
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H do composto RuArL1 ($[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$) em CDCl_3	33

Figura 16. Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{RuArL2 } [(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$ em CDCl_3	33
Figura 17. Espectro ESI-MS do íon $[\text{RuClON}_7\text{C}_{43}\text{H}_{49}]^+$	34
Figura 18. Espectro ESI-MS do íon $[\text{RuClON}_5\text{C}_{45}\text{H}_{49}]^+$	35
Figura 19. Espectro ESI-MS do composto RuArL1 , com pico de maior intensidade do ligante 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina.	36
Figura 20. Espectro ESI-MS do composto RuArL1 , com expansão do conjunto de picos isotópicos centrados m/z em 606.22. Na inserção o gráfico simulado considerando apenas a distribuição isotópica do rutênio na molécula esperada $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$	37
Figura 21. Espectro ESI-MS do composto RuArL2 , com pico de maior intensidade do ligante 4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina.....	37
Figura 22. Espectro ESI-MS do composto RuArL2 , com expansão do conjunto de picos isotópicos centrados m/z em 601.50. Na inserção o gráfico simulado considerando apenas a distribuição isotópica do rutênio na molécula esperada $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$	38
Figura 23. Espectros de infravermelho do L1: 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina, complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto $\text{RubipyL1 } ([\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6)$..	39
Figure 24. Espectros de infravermelho do L1: 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina, complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e do composto $\text{RuArL1 } [(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$	40
Figura 25. Espectros de infravermelho do L2: 4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina, complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto $\text{RubipyL2 } ([\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6)$..	41
Figure 26. Espectros de infravermelho do L2: 4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina, complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e do composto $\text{RuArL2 } [(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$	42
Figura 27. Espectros eletrônicos do L1(4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina), do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto $\text{RubipyL1 } ([\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6)$	45
Figura 28. Espectros eletrônicos do L1(4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina), do complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ (multiplicado 3 vezes para melhor visualização) e do composto $\text{RuArL1 } [(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$	46
Figura 29. Espectros eletrônicos do L2(4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina), do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto $\text{RubipyL2 } ([\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6)$	47

Figura 30. Espectros eletrônicos do L2(4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina), do complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ (multiplicado 3 vezes para melhor visualização) e do composto RuArL2 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$ 48

Figura 31. Espectros eletrônicos do ligante 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina em solução de diclorometano (preto), e após a adição de vapor de ácido clorídrico (vermelho) e em seguida após a adição de trietilamina (verde)..... 49

Figura 32. Espectros eletrônicos do ligante 4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina em solução de diclorometano (preto), e após adição de vapor de ácido clorídrico (vermelho) e em seguida após a adição de trietilamina (verde)..... 50

Figura 33. Espectros Raman do L1 (4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina), do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto RubipyL1 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ 54

Figura 34. Espectros Raman do L1 (4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina) e do composto RubipyL1 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ com o padrão BaSO_4 . As bandas destacadas por * são correspondentes ao BaSO_4 55

Figura 35. Espectros Raman do L1(4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina), do complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e do composto RuArL1 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$ 56

Figura 36. Espectros Raman do L1 (4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina) e do composto RuArL1 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$ com o padrão BaSO_4 . As bandas destacadas por * são correspondentes ao BaSO_4 57

Figura 37. Espectros Raman do L2 (4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina), do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto RubipyL2 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ 58

Figura 38. Espectros Raman do L2(4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina), do complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e do composto RuArL2 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$ 60

Figura 39. Espectros Raman: (azul) do Filme LB do composto RubipyL1, sobre substrato de ouro, (vermelho) do pó do composto RubipyL1. As bandas marcadas por * são correspondente ao BaSO_4 63

Figura 40. Voltamogramas Cíclicos do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$, obtidos a partir de soluções de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , em cinco velocidades (5, 10, 20, 50 e 100 mV.s^{-1})..... 66

Figura 41. Voltamogramas Cíclicos do ligante 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina (L1) obtidos a partir de soluções de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , em quatro velocidades (20, 50, 100 e 200 mV.s^{-1})..... 67

Figura 42. Voltamogramas Cíclicos do complexo RubipyL1 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$), obtidos a partir de soluções de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , em cinco velocidades (5, 10, 20, 50 e 100 mV.s^{-1})..... 68

Figura 43. Voltamogramas Cíclicos do processo de oxidação do complexo RubipyL1 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$), obtidos a partir de soluções de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , em cinco velocidades (5, 10, 20, 50 e 100 mV.s^{-1}). A inserção mostra a relação linear i_p versus $v^{1/2}$ 69

Figura 44. Voltamogramas Cíclicos do complexo RubipyL2($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6$), obtidos a partir de soluções de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , em cinco velocidades (5, 10, 20, 50 e 100 mV.s^{-1}). A inserção mostra a relação linear i_p versus $v^{1/2}$ 70

Figura 45. (A) Voltamogramas Cíclicos do composto RubipyL1. (B) Espectroeletróquímica UV-vis do composto RubipyL1, obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , aplicando vários potenciais (I) 1.04 a 1.62 V e (II) -0.50 a -0.90 V..... 72

Figura 46. (A) Voltamogramas Cíclicos do composto RubipyL2. (B) Espectroeletróquímica UV-vis do composto RubipyL2, obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , aplicando potenciais de 1.03 a 1.69 V..... 73

Figura 47. Espectroeletróquímica UV-Vis do composto RuArL1, obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , aplicando vários potenciais 0,25 a 1.11V. Na inserção os espectros eletrônicos do composto RuArL1 em solução de diclorometano, com adição de ácido clorídrico sucessivamente 74

Figura 48. Espectroeletróquímica UV-Vis do composto RuArL2, obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , aplicando vários potenciais 0,25 a 1.11V. Na inserção os espectros eletrônicos do composto RuArL2 em solução de diclorometano, com adição de ácido clorídrico sucessivamente 75

LISTA DE TABELAS

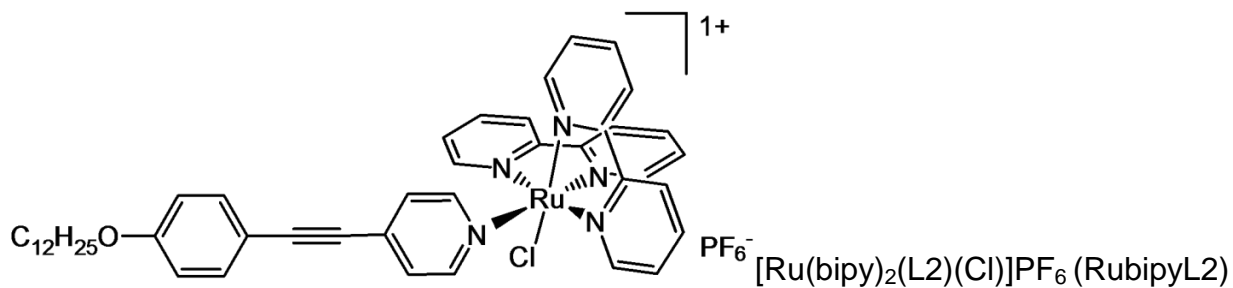
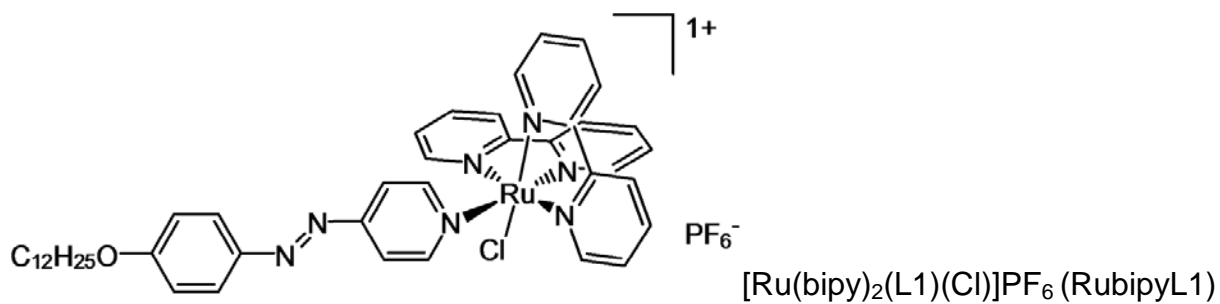
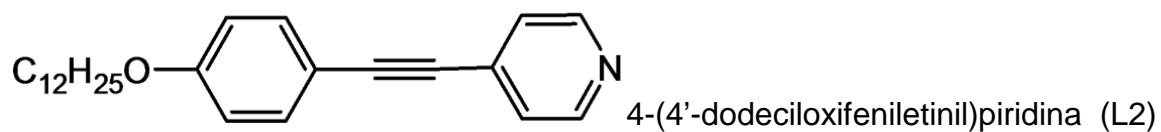
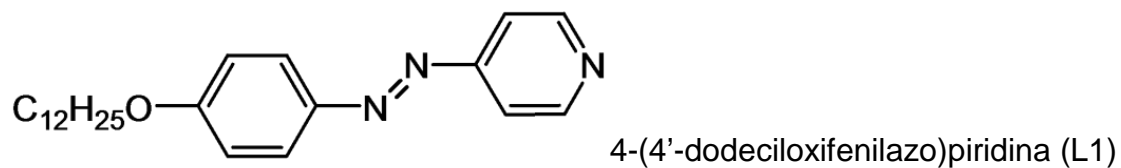
Tabela 1. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^1H para os compostos derivados do $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ 29

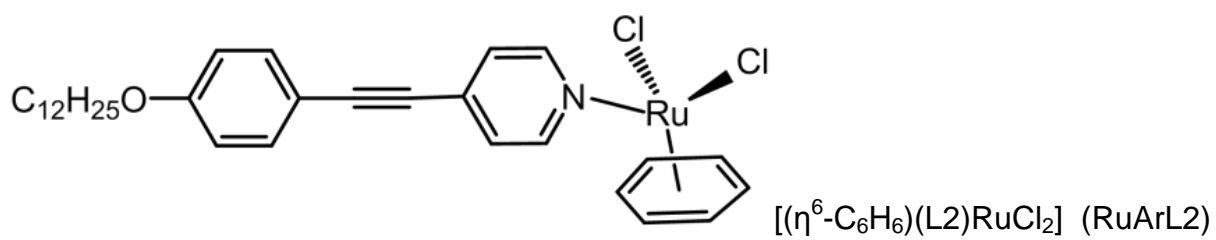
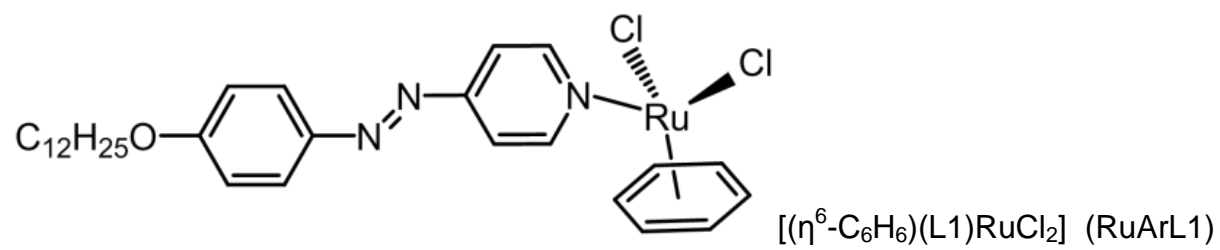
Tabela 2. Valores de deslocamento químico δ (ppm) de ^1H para os compostos derivados do $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]$ 32

Tabela 3. Valores das bandas dos espectros de FTIR e suas respectivas atribuições. 43

Tabela 4. Dados de voltametria cíclica do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$, do ligante 4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina e dos compostos RubipyL1 e RubipyL2 em CH_2Cl_2 vs EPH. 68

ESTRUTURAS APRESENTADAS NESTA DISSERTAÇÃO





ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DMSO – dimetilsulfóxido

EPH – eletrodo padrão de hidrogênio

ESI-MS – “Electrosprayionizationmassspectrometry” – Espectrometria de Massa por ionização eletrospray

$E_{1/2}$ – potencial de meia onda, calculado através da relação $(E_{pa} + E_{pc})/2$

E_{pa} - potencial de pico anódico

E_{pc} - potencial de pico catódico

FTIR – “Fourier transforminfraredspectroscopy” – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

FTO – “fluorinedopedtin oxide” - óxido de estanho dopado com flúor

HOMO - orbital molecular ocupado de maior energia

LUMO – orbital molecular não ocupado de menor energia

MLCT – transferência de carga do metal para o ligante

RMN de ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

UV – ultravioleta

UV-vis – ultravioleta-visível

δ - deslocamento químico (RMN) ou deformação do ângulo no plano (FTIR e Raman)

ν - estiramento (FTIR e Raman)

π - deformação do ângulo fora do plano (FTIR e Raman) ou simetria do orbital

envolvido numa transição eletrônica

ε - coeficiente de absorvidade molar

$\lambda_{\text{máx}}$ – comprimento de onda de absorção máxima

ΔE_p – separação entre os potenciais de pico catódico e anódico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. QUÍMICA DE COORDENAÇÃO	1
1.2. COMPLEXOS DE RUTÊNIO POLIPIRIDÍNICOS	2
1.2.1. Principais aplicações de complexos polipiridínicos de rutênio.....	6
1.3. COMPLEXOS DE ARENO-RUTÊNIO	8
1.3.1. Principais aplicações de complexos de areno-rutênio.....	10
1.4. OS LIGANTES	13
1.5. LIGANTES DE CADEIA LONGA.....	15
1.6. PROPOSTA DE ESTUDO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.1.1. Objetivos específicos	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1. CARACTERIZAÇÕES	20
3.2. REAGENTES E SOLVENTES.....	22
3.3. SÍNTESES	23
3.3.1. Síntese dos complexos precursores $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$..	23
3.3.2. Síntese dos compostos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6$	23
3.3.3. Síntese dos compostos $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$ e $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H	27
4.2. ESPECTROMETRIA DE MASSA (ESI-MS)	34
4.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	39
4.4. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA UV-VISÍVEL	44
4.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	51
4.6. FILMES DE LANGMUIR-BLODGETT	61
4.7. VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROELETROQUÍMICA UV-VÍSÍVEL	64
4.7.1. Voltametria Cíclica	64
4.7.2. Espectroeletroquímica UV-Vis	71
5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1. INTRODUÇÃO

1.1. QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

Os compostos de coordenação são de grande importância, tanto do ponto de vista da pesquisa básica, como do ponto de vista das suas aplicações. Há mais de 100 anos eles se constituem num dos principais temas de investigação da química inorgânica. São conhecidos desde o século XIX, tornando-se tema central de estudo na química do princípio do século XX, com o reconhecimento de sua importância ilustrada pelo prêmio Nobel de química de 1913, conferido a Alfred Werner.^{1, 2}

A Química de Coordenação nasceu da necessidade de explicar compostos com valência maior do que a esperada para a época. Assim, complexos de coordenação caracterizam-se por apresentar um íon metálico central, ligado a moléculas neutras ou ânions, denominados ligantes. O íon metálico atua como ácido de Lewis e os ligantes como bases de Lewis. Apresentam características espectrais peculiares, com bandas internas dos ligantes, bandas d-d e bandas de transferência de carga. Também apresentam propriedades magnéticas características, com espécies diamagnéticas e paramagnéticas, dependendo do estado de oxidação do metal e da força do campo ligante, formando complexos de alto spin ou baixo spin. São formados geralmente por reações de substituição do ligante *aqua* (solvente) por ligantes de interesse e ainda apresentam diversas possibilidades de isomeria (geométrica, de ligação, óptica, etc), apresentando grande diversidade de cores, em decorrência de suas estruturas eletrônicas e geométricas.¹

Os compostos de coordenação de rutênio têm sido extensivamente estudados desde a década de 50 do século passado, devido sua ocorrência em várias geometrias e números de coordenação. O rutênio possui vários estados de oxidação que varia de -2 a +8, mas os mais comuns são +2, +3 e +4. Sendo que complexos de rutênio de configuração eletrônica t_{2g}^6 (spin baixo) possuem orbitais e_g , que permitem formar ligações σ . Os orbitais preenchidos t_{2g} permitem formar ligações π (Figura 1).¹ Assim, um grande número de estudos de sínteses, caracterizações e variados tipos de

aplicações de complexos de rutênio (II) tem sido desenvolvidos, devido a sua grande versatilidade em formar ligações do tipo σ e/ou π . No entanto, os complexos de rutênio se tornaram os mais estudados na química inorgânica devido a sua eletroquímica reversível, resultado da alta velocidade de troca em reações de transferência eletrônica. Isso se deve às configurações t_{2g}^6/t_{2g}^5 envolvidas no processo redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ as quais conferem uma baixa variação nos comprimentos de ligações e num baixo parâmetro reorganizacional (λ).³

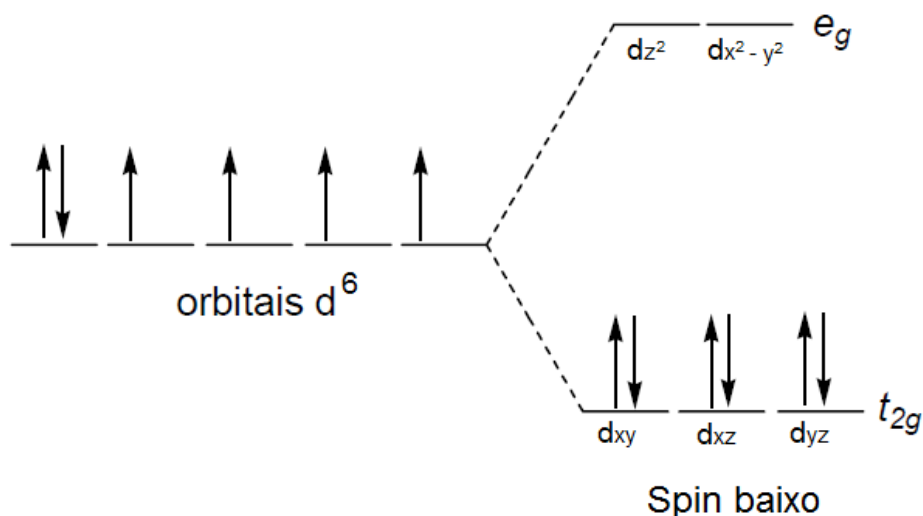


Figura 1. Diagrama de campo cristalino ilustrando o desdobramento dos orbitais d de um complexo de rutênio(II), num campo octaédrico regular.

1.2. COMPLEXOS DE RUTÊNIO POLIPIRIDÍNICOS

Os complexos de rutênio polipiridínicos,⁴ como o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ (Figura 2), possuem uma grande variedade de estruturas e propriedades, como reatividade, propriedade redox e longo tempo de vida no estado excitado^{5, 6} que implica em uma fotofísica e fotoquímica bastante rica. Além disso, esses complexos exibem as mais altas reversibilidades eletroquímica, relacionada à rápida transferência de elétrons. A

ligação π garante uma alta deslocalização da densidade eletrônica entre Ru e o ligante polipiridínico, com constantes de troca (*self-exchange*) da ordem de 10^7 s^{-1} .

Dentre os ligantes *N*-heterocíclicos podem-se destacar os ligantes piridínicos e bipyridínicos, em especial o ligante 2,2'-bipiridina e seus derivados. Devido a estabilidade do ligante 2,2'-bipiridina, o complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ (Figura 2) é muito usado para o preparo de uma grande variedade de complexos de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L}_2]^{n+}$, com a finalidade de investigar suas propriedades redox, fotoquímica e fotofísica.^{7, 8} Os átomos de cloro coordenados ao complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ são lábeis na presença de solventes apropriados, o que permite sua substituição gerando novos compostos.⁹ Estudos realizados por Birchall *et al.*¹⁰, mostraram a troca do cloro, por solvólise, fornecendo o produto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Cl})(\text{L})]\text{Cl}$ (L = DMSO e py), numa reação de primeira ordem, onde a conformação do composto de partida (*cis* ou *trans*) se mantêm no produto.

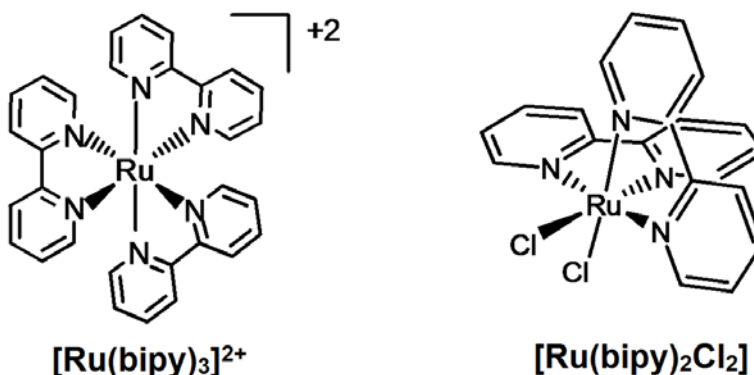


Figura 2. Complexos de rutênio (II) polipiridínicos mais comuns: tris(bipiridina)rutênio(II) e dicloro bisbipiridina rutênio(II).

Uma característica importante dos ligantes piridínicos é o efeito provocado pela substituição em seu anel, que pode perturbar a estrutura eletrônica, reatividade e eletroquímica dos complexos resultantes. Sizova *et al.*¹¹ estudaram diversos ligantes de piridina substituída no complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L})\text{Cl}]^+$ (L = 4-aminopiridina (4-NH₂py), 4-picolina (4-Mepy), nicotinamida (3-CONH₂py), isonicotinamida (4-CONH₂py), 3- e 4-cianopiridina (3-CNpy, 4-CNpy), 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy), 4,4'-azopiridina (Azpy), pirazina (Pyz), imidazol (Imid)), através de seus espectros eletrônicos. Em outros

estudos com esses mesmos ligantes, Sizova *et al.*^{12, 13} mostraram o efeito sobre a reatividade e estrutura eletrônica no estado excitado. Assim, conhecendo a característica dos grupos substituintes em complexos de bipyridinas de rutênio, podem-se desenvolver novas estruturas com objetivos específicos e determinadas aplicações.¹⁴

O desenvolvimento da química do rutênio se deu durante a década de 60, especialmente devido as pesquisas desenvolvidas por Taube *et al.*^{15, 16} O crescente desenvolvimento nas rotas de sínteses de complexos de Ru(II) e Ru(III) facilitou a obtenção destas espécies e tornou mais fácil o estudo de suas propriedades químicas e eletrônicas. No entanto, a fotoquímica de complexos de rutênio era escassa quando, ainda no final da década de 70, Ford *et al.*¹⁷ publicaram uma série de trabalhos envolvendo estudos fundamentais da fotoquímica de complexos de rutênio(II). Isto desencadeou uma série de estudos e nas últimas décadas tem surgido um grande número de trabalhos em fotoquímica inorgânica tanto em termos de seus aspectos fundamentais quanto suas aplicações.

Devido às propriedades fotofísicas e fotoquímicas favoráveis, os complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e seus derivados têm sido extensivamente estudados como fotossensibilizadores.¹⁸ Dentre elas pode-se citar: intensa absorção de luz na região visível, tempo de vida no estado excitado relativamente longo (0,6 μs , a 25°C) em solução aquosa e elevada energia de estado excitado (energia envolvida na separação HOMO-LUMO de 2,1 eV). Além disso, a espécie excitada $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ é um poderoso agente oxidante ($[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^+$) e redutor ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$).¹⁹

Logo, a interpretação dos espectros de absorção eletrônica de complexos piridínicos de rutênio é o primeiro passo necessário para a explicação e previsão de seu comportamento fotoquímico. O padrão do espectro eletrônico de complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ na região do visível e UV próximo são determinados pelas transições com transferência de carga do tipo $\pi^*(\text{bipy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$, enquanto que a região de $\lambda < 300 \text{ nm}$ é determinada principalmente por transições internas dos ligantes $\pi^* \leftarrow \pi (\text{bipy})$.¹¹ Em termos de propriedades redox, esses complexos apresentam um processo que envolve a oxidação do íon Ru(II) e processos de redução envolvendo os ligantes bipyridina (bipy), separados por 2,1 V.

Os processos fotofísicos e fotoquímicos são representados pelo diagrama de Jablonski (Figura 3).²⁰ A molécula é inicialmente excitada para um estado eletrônico de alta energia, cujo retorno ao estado fundamental percorre decaimentos não-radiativos (a energia em excesso é transferida para vibrações, rotações e translações das moléculas vizinhas) e decaimentos radiativos. Em moléculas rígidas como o $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ é mais difícil transferir essa energia não-radiativa e consequentemente, o tempo de vida no estado excitado é alto. A energia eletrônica responsável pela transição fluorescente não envolve uma mudança na multiplicidade de spin, e passa do nível $S_0 \leftarrow S_1$, emitindo radiação desde o nível excitado S_1 para algum dos níveis vibracionais do estado fundamental S_0 . Por outro lado, uma mudança na multiplicidade de spin acompanha as emissões fosforescentes, onde a etapa decisiva é o cruzamento entre sistemas, a passagem do estado singlete para o tripleto, facilitado pelo acoplamento spin-órbita. O estado tripleto atua como um reservatório que irradia lentamente a energia, pois a transição ao estado fundamental é proibido por spin.^{20, 21}

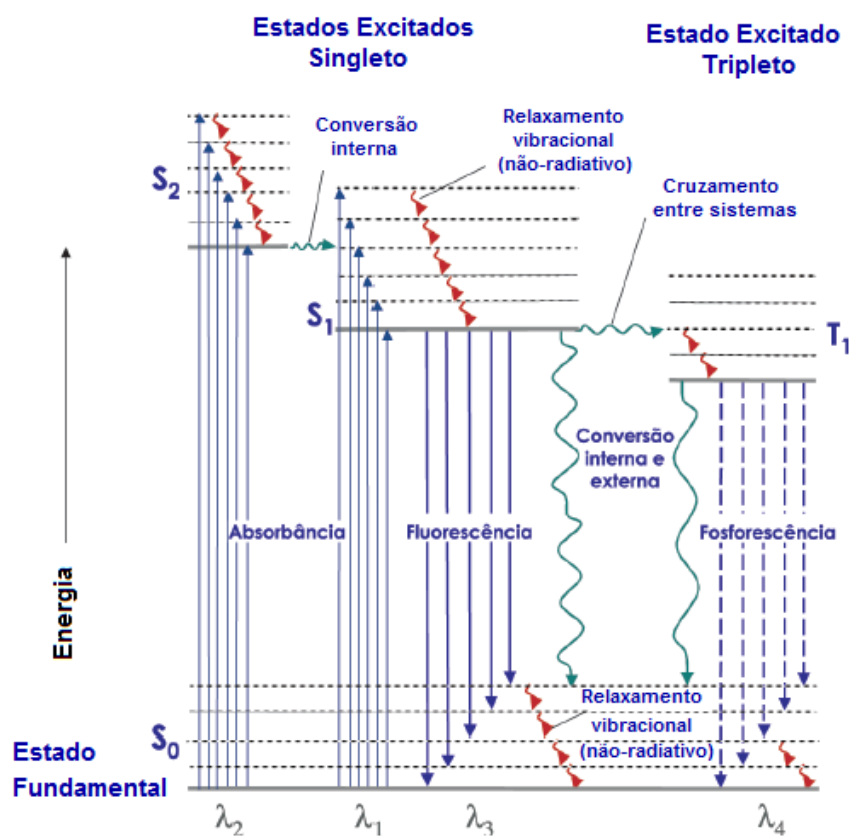


Figura 3. Diagrama de Jablonski, mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula absorver um fóton com energia da faixa ultravioleta ou visível. S_0 é o estado eletrônico fundamental, S_1 e T_1 são os estados excitados singlete e tripleto de menor energia, respectivamente. S_2 é um segundo estado excitado singlete. Adaptado de Sotomayor *et al.*²⁰

Graças a estas propriedades, os complexos análogos ao $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e ele próprio, têm sido exhaustivamente utilizados como protótipos no estudo de reações fotoquímicas e processos fotofísicos como transferência de energia ou de elétrons fotoinduzidas, bi- ou intramoleculares.²²

1.2.1. Principais aplicações de complexos polipiridínicos de rutênio.

Uma das aplicações mais interessantes dos processos de transferência eletrônica fotoinduzida é a conversão de energia solar em energia elétrica. Assim,

inúmeros estudos^{6, 23-28} estão sendo voltados para a preparação de células fotoeletroquímicas mais eficientes.

As células fotoeletroquímicas sensibilizadas por corante prometem ser uma alternativa viável devido seu baixo custo e flexibilidade.^{25, 29} Desde a notável concepção da célula solar sensibilizada por corante à base de rutênio com rendimento de 7%, por O'Regan e Grätzel em 1991³⁰ e as posteriores melhorias na eficiência das células solares a 10% pelo grupo em 1993,²³ grandes esforços vem sendo empregado por vários grupos em relação o desenvolvimento dessa tecnologia.

Os corantes de rutênio polipiridínicos, que são a maioria dos sensibilizadores de sucesso, apresentam desempenho superiores devido à capacidade de absorção de luz e expansão para a região NIR, possuem os orbitais HOMO e LUMO em níveis de energia aplicáveis ao sistema TiO₂–iodeto, tempo de vida longo no estado excitado, alta estabilidade e ainda uma grande variação estrutural, que vai influenciar no rendimento dessas células.³¹

Muitos estudos estão sendo feitos para melhorar a eficiência da conversão de energia para aplicações práticas. Infelizmente, a eficiência das células ainda está em 12%, apesar de muitos trabalhos de pesquisa terem sido publicados nos últimos 20 anos.

Os complexos de rutênio coordenados por ligantes polipiridínicos são muito estudados devido à combinação de suas propriedades e pela perspectiva de seus usos. Além da conversão de energia solar, os complexos polipiridínicos de rutênio têm potencial aplicação em biotecnologia, sensores luminescentes e outros dispositivos moleculares fotoquímicos.¹³ São muito explorados também como catalisadores ou precursores em catálise homogênea ou heterogênea, envolvendo reações de hidrogenação, oxigenação, carbonilação, hidroformilação, isomerização, polimerização e descarbonilação de substratos orgânicos ou biológicos.²⁴ Estes estudos geralmente apresentam complexos contendo além de grupos piridínicos, fosfinas em sua constituição. Outra característica destes compostos é a possibilidade de mimetizar espécies biológicas que possuem propriedades particulares no metabolismo geral: ácidos nucleicos, proteínas, enzimas, alcalóides, etc.³² São também muito estudados devido ao seu envolvimento em catálise redox e reações de transferência eletrônica.³³

No contexto da química supramolecular e nanotecnologia, os complexos de rutênio podem atuar como unidades de construção em supermoléculas,³⁴ máquinas moleculares³⁵ e sistemas químicos integrados.³⁶

1.3. COMPLEXOS DE ARENO-RUTÊNIO

Outra classe de complexos de rutênio que desperta grande interesse é a dos complexos organometálicos derivados de η^6 -areno. O primeiro complexo de η^6 -arenorutênio(II) foi sintetizado por Wilkinson,³⁷ sendo relatado como um material polimérico por Winkhaus e Singer.³⁸ Porém a rota adotada atualmente se deve a Bennett e Matheson³⁹ (Figura 4). Estudos posteriores de Zelonka e Baird⁴⁰ mostram que esta reação leva a formação de um dímero que é estável e pode reagir com uma variedade de ligantes.

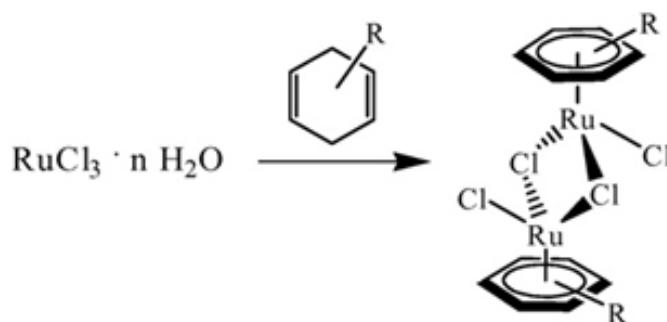


Figura 4. Reação atualmente empregada para a formação do $[(\eta^6\text{-areno})\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$.

A presença do ligante aromático estabiliza e protege o centro metálico, prevenindo sua oxidação a Ru(III).^{41, 42} Além disso, o ligante areno é relativamente inerte a substituição, atuando como ligante espectador. A característica da ligação areno-Ru (σ -doadora e π -aceitadora) confere efeito sobre a ligação oposta, labilizando o ligante oposto, normalmente cloreto. Isso confere a essa classe de compostos alta reatividade, podendo ser explorado em catálise e atividade biológica. Diversos trabalhos são voltados para compostos organometálicos^{43, 44} e/ou que utilizam

substituições no anel aromático. Estes substituintes podem ser modificados e funcionalizados (Figura 5) para ajustar as propriedades dos complexos de areno-rutênio. Sendo que os três sítios de coordenação restantes opostos ao ligante areno podem ser utilizados para introduzir uma variedade de ligantes com átomos N-, O-, S- ou P- doadores.⁴⁵

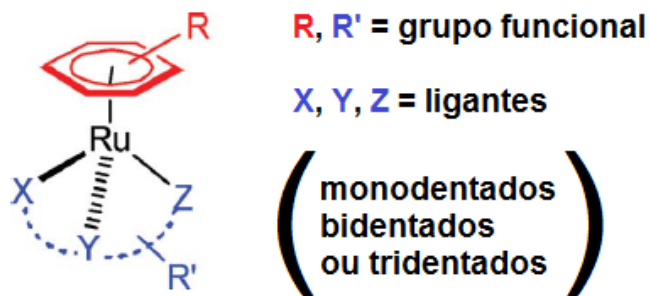
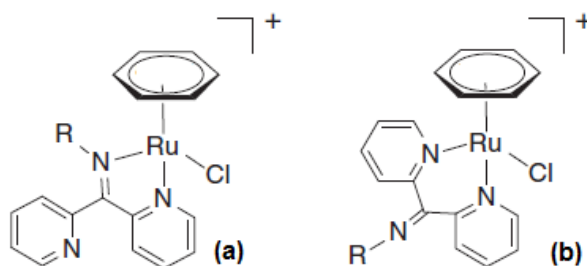


Figura 5. Inserção de funcionalidade de complexos de areno-rutênio.
Adaptado de Smith *et al.*⁴⁶

Concomitantemente, inúmeros trabalhos vêm focando modificar as estruturas em torno do resíduo areno-rutênio de modo a modular ou criar sinergismo entre propriedades. Therrien *et al.*^{47, 48} propuseram complexos tetranucleares derivados de areno-rutênio coordenados ao ligante ponte tetra(4-piridil)porfirina, desenhados especialmente para combinar a citotoxicidade do complexo de rutênio à atividade fotodinâmica da porfirina. Em outro estudo Therrien *et al.*⁴⁹ desenvolveram arranjos de η^6 -arenorutênio em estruturas dendríticas. Essas estruturas polinucleares despertam grande interesse científico nas propriedades eletrônicas e eletroquímicas, pois existe uma analogia entre a estrutura eletrônica de complexos polinucleares derivados de areno-rutênio e os complexos de bifulvalenos estudados por Cowan e Kaufman.⁵⁰ Do ponto de vista da intervalência, os complexos bifulvalenos são mais ricos que os complexos clássicos de Creutz-Taube.

Em 2012 García-Álvarez *et al.*⁵¹ sintetizaram e estudaram complexos de areno-rutênio (areno = benzeno, p-cimeno, hexametilbenzeno) com ligantes do tipo 2-(difenilfosfina)piridina, como possíveis catalisadores para a hidratação seletiva de nitrilos em amidas utilizando benzonitrilo como um substrato modelo.

Isômeros de coordenação foram investigados por Raja *et al.*⁵² onde sintetizaram complexos de fórmula geral $[(\text{areno})\text{Ru}(\eta^2\text{-}N,N\text{-}L)\text{Cl}]^+$ ($\text{areno} = \text{C}_6\text{H}_6$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i$), (N , N = 2,2'-dipiridil- N -ariliminas, L = 2,4,6-trimetil(di-2-piridilmetileno)anilina e 2,6-diisopropil(di-2-piridilmetileno)anilina). Foram observados dois modos de coordenação dos ligantes quelantes N,N - L , para o isômero majoritário (Figura 6 (a)), a coordenação ocorreu pelo átomo de nitrogênio da imina e por um dos átomos de nitrogênio da piridina, enquanto que para o isômero minoritário (Figura 6 (b)), os dois átomos de nitrogênio da piridina que estão coordenados ao centro metálico.



Isômero majoritário	Areno	R	Isômero minoritário
1a	C_6H_6	2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$	1b
2a	C_6H_6	2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$	2b
3a	$p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i$	2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$	3b
4a	$p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr}^i$	2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$	4b

Figura 6. Síntese de complexos de areno rutênio com 2,2'-dipiridil- N -arilimina.⁵²

1.3.1. Principais aplicações de complexos de areno-rutênio.

Os complexos de η^6 -arenorutênio vêm despertando grande interesse, pois apresentam diversas aplicações em catálise, arranjos supramoleculares, dispositivos moleculares e, principalmente, atividade antiviral, antibiótica e antitumoral.^{37, 38}

A descoberta da atividade do cis-diamindicloroplatina(II), o cisplatina, impulsionou o estudo de complexos de metais de transição como possíveis agentes terapêuticos, sendo um marco para a Química Inorgânica Medicinal.⁵³ Sendo assim, o desenvolvimento de outros compostos com propriedades antitumorais contendo platina ou outros metais tem sido motivado, tanto pelo sucesso terapêutico alcançado pelo cisplatina, assim como visando superar algumas de suas limitações terapêuticas.⁵⁴

Os metais de transição apresentam vantagens sobre os compostos orgânicos no desenvolvimento de fármacos, incluindo a propriedade de apresentarem uma variedade de números de oxidação acessíveis em sistemas biológicos e possibilidade de se modificar a termodinâmica e cinética de substituição de ligantes.⁵⁵ Assim, os complexos organometálicos oferecem potencial para o desenvolvimento de novos materiais com uma ampla gama de aplicações. Eles podem exibir reatividade química não possuída pelo metal e/ou ligantes orgânicos sozinhos e esta reatividade pode ser ajustada por mudanças sutis nas propriedades eletrônicas e estéricas dos ligantes ou por variação do metal e seu estado de oxidação. Esses recursos fornecem uma versátil plataforma para o desenho de drogas que agora está sendo explorada em várias áreas.⁵⁶

Os complexos de rutênio têm desempenhado um papel importante nestes estudos, pois possui a presença de até seis sítios de coordenação, assim como uma variedade de estados de oxidação acessíveis em sistemas biológicos. Além de ter uma cinética lenta de troca de ligantes⁵⁷ e ainda a capacidade de mimetizar espécies biológicas que possuem propriedades particulares no metabolismo geral: ácidos nucleicos, proteínas, enzimas, alcalóides, etc.³² Também têm a possibilidade de aplicação em terapia fotodinâmica, além de apresentar baixa toxicidade.⁵⁸ A baixa toxicidade do rutênio se deve à sua semelhança com o ferro, a qual faz também com que os complexos de rutênio se acumulem nas células tumorais, uma vez que o rutênio pode se ligar a biomoléculas responsáveis pela solubilização, transporte e detoxificação do ferro em mamíferos, incluindo transferrina e albumina.⁵⁹

As primeiras investigações sobre as propriedades antitumorais de complexos de rutênio foram realizadas nos anos 80, onde observou que as características terapêuticas dos complexos estão relacionadas principalmente aos ligantes coordenados, como nos complexos de rutênio com os ligantes do tipo arilazopiridina

(azpy), que apresenta promissora atividade citotóxica, estruturalmente dependente dos isômeros α , β e γ -[Ru(azpy)₂Cl₂] (Figura 7).⁶⁰

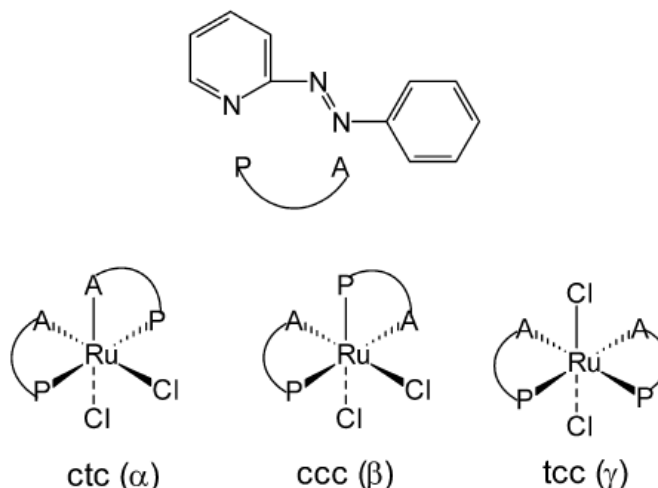


Figura 7. Representação estrutural do ligante arilazopiridina (azpy) e a representação dos isômeros [Ru(azpy)₂Cl₂]. Nos esquemas dos isômeros está representada por *cis*(c) e *trans*(t) a orientação do ligante cloreto (Cl). A coordenação do ligante azpy está representada por (P) nitrogênio da piridina e (A) nitrogênio do grupo azo.

Em 2004, foram desenvolvidas uma série de compostos de arenorutênio (II), denominados RAPTA's (Figura 8), ([Ru(η^6 -areno)Cl₂(pta)] (pta=1,3,5-triazina-7-fosfoadamantano)).^{61, 62} Estes compostos são pouco citotóxicos contra células tumorais *in vitro* e geralmente livres de toxicidade para as células saudáveis, mesmo com a exposição prolongada em concentração de milimolar.^{63, 64} No entanto, um dos compostos dessa classe, o RAPTA-T ([Ru (*i*-Pr (*p*-cimeno)Cl₂(pta)] (pta=1,3,5-triazina-7-fosfoadamantano)) em testes *in vitro* inibiu alguns passos metastáticos, tais como o descolamento do tumor primário a massa de células, a migração/invasão e re-adesão a um novo substrato de crescimento em linhas de células de tumor de mama. Estes efeitos antimetastáticos parecem ser mediados através de interações com componentes da matriz extracelular. Sendo que *in vivo*, o RAPTA-T seletivamente reduziu o crescimento de metástases pulmonares.⁶⁵

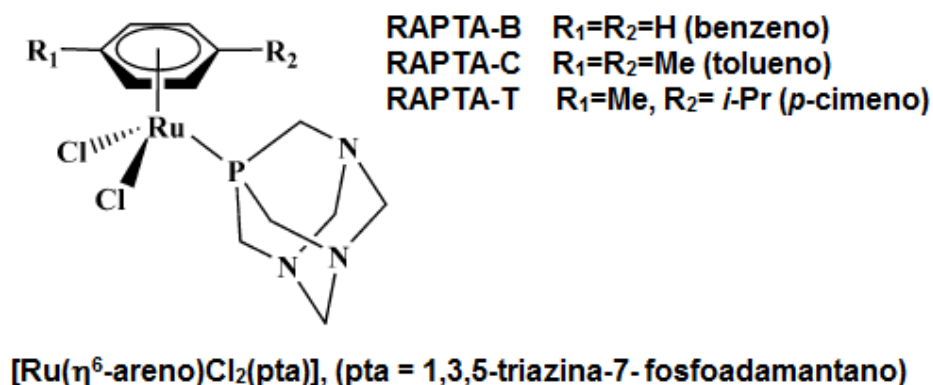


Figura 8. Estruturas de rutênio (II) areno (RAPTA).⁵⁷

1.4. OS LIGANTES

Como citado anteriormente, os ligantes são de suma importância para ditar as características dos complexos. Uns dos ligantes que tem sido foco de muitos estudos são os derivados de fenil-azo (Figura 9). Eles possuem uma estrutura especial constituída por um sistema π -conjugado e dois átomos de nitrogênios ativos, que os tornam mais fáceis de ligar a núcleos metálicos, permitindo assim, o transporte intermolecular de elétrons e processos de transferência de energia.⁶⁶

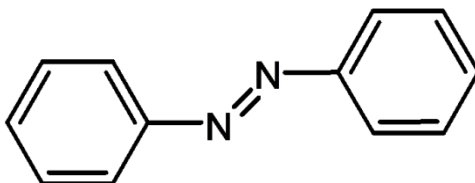


Figura 9. Estrutura da molécula 4,4'-(azobenzeno).

Devido à sua estrutura especial, o fenil-azo tem sido usado para projetar complexos metálicos luminescentes, construir blocos de sistemas supramoleculares e

formar sistema de auto-montagem supramolecular.⁶⁷ Zhuang *et al.*⁶⁶ estudaram o 4,4'-azopiridina depositado em substrato de prata, formando uma película de auto-montagem, onde seus modos vibracionais foram intensificados por SERS. Os autores concluíram que a orientação do 4,4'-azopiridina sobre o substrato está na posição paralela ao plano normal, demonstrando a auto-organização das moléculas na superfície.

O grupo azo ainda exibe baixa capacidade σ -doadora para o metal, mas exibe maior capacidade π -aceitadora através do orbital π^* do azo. Consequentemente, ligantes deste tipo são capazes de estabilizar a ligação com íons metálicos nos seus estados de oxidação mais baixos.⁶⁸

Devido à natureza da dupla ligação entre os átomos de nitrogênio, os ligantes fenil-azo exibem isomeria *cis-trans* (Figura 10). A configuração *trans*, mais estável, converte-se na forma *cis*, de maior energia, através da irradiação com luz ultravioleta. Energia na forma de calor faz o isômero *cis*-azo-aromático reverter ao isômero *trans*. Os derivados de azobenzeno são bastante eficientes na fotoisomerização por UV.^{69, 70} Yam *et al.*⁷¹ mostraram que a isomerização fotoinduzida pode ser conseguida por irradiação direta ou sensibilização através de processos de transferência inter ou intramolecular de energia.

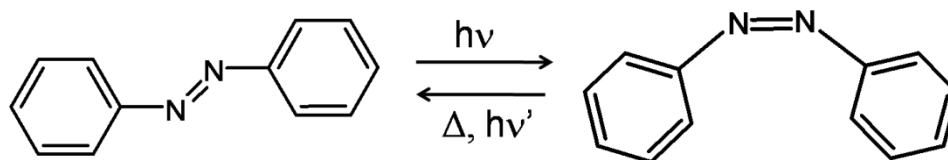


Figura 10. Mecanismo de fotoisomerização do *trans*-azobenzeno.

O termo transferência de energia é usado para descrever a transferência de excitação eletrônica de uma espécie química (átomo, molécula, íon, radical) para outra, igual ou diferente, ou entre grupos de uma mesma molécula. Desse modo, os processos de transferência de energia têm origem a partir da absorção de luz pela molécula, resultando na promoção de um elétron de um orbital molecular de mais baixa energia π , para um orbital de mais alta energia π^* . A energia excedente das moléculas excitadas pode ser dissipada através de canais de relaxação intramoleculares e ou

intermoleculares. Sendo estes processos responsáveis pela desativação da molécula do estado excitado para o estado fundamental.⁷²

Também chamam atenção por suas aplicações potenciais em diversas áreas, tais como: displays de cristal líquido, sistemas de armazenamento óptico, óptica não-linear, interruptores foto-refrativos e holografia.⁷³ Todas estas aplicações dos ligantes azoaromáticos são baseadas no efeito *switching* reversíveis opticamente induzidos.

As propriedades citotóxicas dos isômeros também são alvo de muitos estudos. Dougan *et al.*⁶⁸ relatam que as propriedades citotóxicas de isômeros em vários complexos derivados de α -[Ru(azo)₂Cl₂] (α = *trans*-piridina, *cis* azo nitrogênios e *cis*-cloretos), são altamente ativos contra uma série de linhagens de células tumorais, com citotoxicidades comparáveis ao cisplatina e atividades superiores em algumas linhagens de células.

Outro grupo de ligante que recentemente tem atraído significativo interesse são os ligantes do tipo feniletinil, pelo seu sistema π do grupo C \equiv C, que eficientemente facilita a deslocalização da carga entre o metal e o ligante. Complexos de Ru(II) com ligantes derivados de feniletinil têm se mostrado altamente eficientes em óptica não linear.⁷⁴

Em um estudo Oppelt *et al.*⁷⁵ exploraram os efeitos do feniletinil como substituinte em ligantes bipyridínicos na posição 5,5-. Relataram que tal substituição pode influenciar a mistura de orbitais, podendo controlar a degenerescência de orbitais no estado excitado. Esta estratégia sintética pode levar a uma nova reatividade e características de luminescência com potenciais para sistemas optoeletrônicos e fotocatalíticos.

1.5. LIGANTES DE CADEIA LONGA

Os ligantes de cadeia longa exibem geometria linear e são propensos a auto-organização devido às interações hidrofóbicas. Esses ligantes são moléculas anfifílicas, isto é, apresentam na mesma molécula uma cabeça polar (parte hidrofílica, mais

solúvel em água ou outro solvente polar) e uma longa cauda carbônica apolar (parte hidrofóbica, mais solúvel em hidrocarbonetos ou solvente não-polar).

Devido a estas características, importantes propriedades físicas e químicas ocorrem quando estas entram em contato com solventes polares, tais como água. Em solução, moléculas anfifílicas associam-se espontaneamente por interações hidrofóbicas em estruturas mais complexas com composições e organizações definidas. Exemplos incluem a formação de micelas, monocamadas e vesículas⁷⁶ (Figura 11).

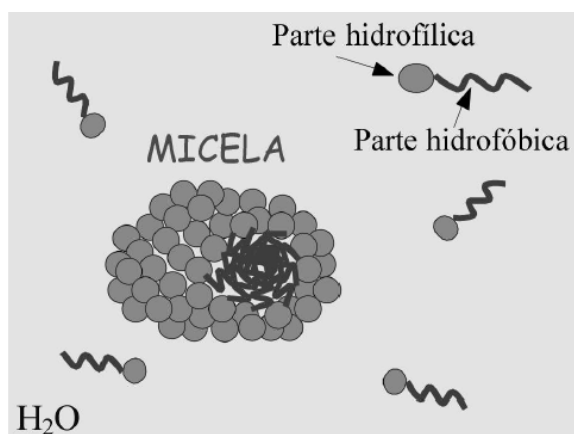


Figura 11. Moléculas anfifílicas solúveis em água com formação de micelas.

Dentro deste contexto e pela necessidade de se obter estruturas organizadas com controle de espessura e de propriedades em escala molecular, essas moléculas são comumente estudadas na fabricação de filmes finos. Uma das técnicas empregadas para a fabricação de tais filmes é a de Langmuir-Blodgett (LB), que permite a deposição de filmes camada por camada, em que cada camada pode ter espessura de uma única molécula.⁷⁷ Esta técnica então permite “organizar” moléculas individuais em arquiteturas altamente ordenadas, propiciando ainda o planejamento das propriedades finais dos filmes obtidos, por exemplo, através da incorporação de cromóforos apropriados, grupos funcionais e variação da espessura das camadas.

1.6. PROPOSTA DE ESTUDO

Considerando as propriedades dos complexos de bisbipiridina e areno-rutênio mencionadas anteriormente e os ligantes anfífilicos, foi escolhido como tema de estudo de projeto de mestrado novos complexos de bisbipiridina e areno-rutênio coordenados aos ligantes 4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina e 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina. A porção alifática de cadeia longa desses ligantes garante a propriedade de auto-organização e a porção aromática conjugada ligada diretamente modula os níveis eletrônicos do metal.

O ligante 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina é inédito (até onde nós sabemos). Existem trabalhos com ligantes similares, como em Joy *et al.*⁷⁸ que sintetizaram complexos de cromo (III) com os ligantes: 2-(4'-metoxifenilazo)piridina, 2-(4'-butiloxifenilazo)piridina, 2-(4'-octiloxifenilazo)piridina e 2-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina), onde foram explorados na fabricação de filmes finos pela técnica de Langmuir-Schaefer (LS).

A porção aromática conjugada dos ligantes fenilazo e feniletinilpiridina é removedora de densidade eletrônica, por possuírem caráter π -aceitador, deslocando os potenciais redox dos complexos de rutênio para valores mais positivos (em relação ao precursor contendo ligante cloreto). Esses ligantes também possuem banda de absorção intensa no UV devido a transição $n-\pi^*$,⁷⁹ que envolve a transferência de carga do grupo azo e/ou etinil para o grupo fenil. Quando coordenados a um centro metálico, espera-se que a banda $n-\pi^*$ sofra um deslocamento batocrômico devido à diminuição de energia dos orbitais π^* dos ligantes piridínicos que participam da ligação com o metal, levando a absorções dentro da região do visível.

A cadeia longa alifática deve conferir auto-organização dos complexos, assim como dos ligantes livres, podendo gerar cristais líquidos, os quais possuem uma auto-organização no estado sólido aliado a fluidez do estado líquido.⁷³ Além disso, esses ligantes podem propiciar interações com os fosfolípidos de membranas de células, abrindo campo para investigação de atividade biológica desses complexos.⁸⁰

Outra propriedade esperada devido à hidrofobicidade desses ligantes é a maior estabilidade desses complexos em reações fotoquímicas. Nazeeruddin *et al.*²⁵

sintetizaram complexos anfifílicos sensibilizadores em células solares, os quais possuem ligantes bipyridínicos de cadeia longa. A presença de um grupo hidrofóbico no ligante protegeu o complexo de rutênio frente a reações fotoquímicas paralelas, aumentando a estabilidade da célula solar e aumentando também sua eficiência.

Considerando todos esses aspectos, o presente projeto visa unir as características das unidades $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}_2]$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ com as dos ligantes 4-(4'-dodeciloifeniletinil)piridina e 4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina em novos compostos e através de estudos de caracterização das propriedades eletrônicas e eletroquímicas, obter um melhor entendimento desses sistemas. Esse conhecimento permitirá um planejamento nas possíveis aplicações.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho consiste no estudo da síntese e caracterização da estrutura eletrônica e das propriedades eletroquímicas de complexos de η^6 -arenorutênio e 2,2'-bisbipiridinarutênio (II) com os ligantes 4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina e 4-(4'-dodeciloifeniletinil)piridina.

2.1.1. Objetivos específicos

- Sintetizar os complexos precursores $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$;
- Sintetizar os complexos:
 - $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$
 - $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$
 - $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$
 - $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6$

(L1 = 4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina e L2 = 4-(4'-dodeciloifeniletinil)piridina);

- Caracterizar os complexos por espectrometria de massa (ESI-MS), espectroscopia RMN de ^1H , espectroscopia FTIR, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-vis, voltametria cíclica e espectroeletroquímica UV-vis;
- Produzir filmes de Langmuir-Blodgett do composto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. CARACTERIZAÇÕES

Espectros de infravermelho foram obtidos a partir dos materiais na forma de pó dispersos em KBr na região de 4000 a 400 cm^{-1} por refletância difusa, em um espectrofotômetro FTIR, Bruker Vertex 70, com resolução de 4 cm^{-1} .

Os espectros Raman foram obtidos dos materiais na forma de pó em espectrômetro Raman Renishaw Imaging Microprobe System 3000, $\lambda = 514 \text{ nm}$, na faixa de 4000 a 180 cm^{-1} utilizando lente objetiva de 50x, com resolução de 2 cm^{-1} . Um padrão de BaSO_4 foi utilizado para obtenção de alguns espectros, sendo utilizado 0,001 g de amostra em 0,05 g de BaSO_4 .

Os espectros UV-vis foram obtidos em espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV 2401 PC, na faixa de 190 a 900 nm, utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm, a partir de soluções em clorofórmio (exceto para o complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$], que foi obtido a partir de soluções em dimetilsulfóxido (DMSO)). Os valores de ϵ foram calculados segundo a lei de Lambert-Beer, através de cinco a dez medidas consecutivas de absorbância em um determinado comprimento de onda, para soluções em diferentes concentrações. Os valores de absorbância foram plotados contra os valores de concentração correspondentes. A curva obtida foi ajustada para uma reta através de uma regressão linear e o valor de ϵ foi obtido como o coeficiente angular da reta ajustada. Espectros UV-vis dos ligantes a partir de soluções em diclorometano foram obtidos, adicionando vapor de ácido clorídrico e em seguida adicionando trietilamina.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados num potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo Compact Stat. As medidas foram conduzidas utilizando célula de três eletrodos. O eletrodo de trabalho empregado foi de disco de platina com diâmetro de 3 mm. Uma agulha de inox foi utilizada como contra-eletrodo e o eletrodo de referência Ag/Ag^+ 0,05 mol.L^{-1} em CH_3CN . Foi utilizada como solução eletrolítica perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO_4) 0,1 mol.L^{-1} em

diclorometano. Os voltamogramas foram obtidos a partir de soluções aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em diclorometano, geralmente em cinco velocidades de varredura (5, 10, 20, 50 e 100 mV.s^{-1}). Os valores de $E_{1/2}$ foram calculados segundo a relação $(E_{pc} + E_{pa})/2$. Todos os valores de potencial apresentados foram convertidos para valores vs EPH somando-se $0,530 \text{ V}$ (valor determinado através do $E_{1/2}$ experimental do par ferroceno/ferrocínio).

Os experimentos de espectroeletroquímica UV-vis foram realizados empregando-se um potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo Compact Stat acoplado ao espectrofotômetro HP Agilent 8453 e uma célula eletroquímica ALS SEC-C camada delgada foi utilizada. Antes de cada medida, o potencial referente à medida foi aplicado por pelo menos 30 s para garantir a condição de equilíbrio eletroquímico.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H foram registrados em um espectrômetro Bruker DPX 200 MHz. O solvente empregado foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3) contendo 0,1% de TMS (tetrametilsilano) como referência.

Os espectros de massa (ESI-MS) foram obtidos em um espectrômetro Thermo Fisher Scientific Inc. LTQ XL Linear Ion Trap Mass Spectrometer. A concentração aproximada das amostras foi de $10 \text{ }\mu\text{g/mL}$ e fluxo da seringa de infusão de aproximadamente $5 \text{ }\mu\text{L/min}$.

Os filmes foram produzidos pela técnica de Langmuir-Blodgett, em equipamento Nima Tech. Mod. 311D. Inicialmente realizaram-se estudos sobre as isothermas pressão-área para os complexos derivados $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$. Foram obtidas as melhores condições para a deposição de filmes em substrato de ouro (depositado sobre FTO), cedidos pelo Prof. Ivo Alexandre Hümmelgen (Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos).

Os filmes LB do complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ foram obtidos utilizando as seguintes condições: $50 \text{ }\mu\text{L}$ de solução $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ (em clorofórmio), pressão máxima de 25 mN/m , velocidade da barreira $100 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$, velocidade de deposição 10 mm.min^{-1} depositando-se o número de 20 monocamadas.

3.2. REAGENTES E SOLVENTES

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico, sem tratamento prévio. Exceto o diclorometano utilizado na voltametria cíclica e na espectroeletroquímica UV-vis, que foi previamente seco com CaCl_2 por 12h e em seguida destilado na presença de CaH_2 .

Os ligantes (L1 e L2) utilizados nas sínteses foram cedidos pelo Dr. Eduard Westphal e pelo Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo (UFSC).

3.3. SÍNTESES

3.3.1. Síntese dos complexos precursores $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$

Para a síntese do precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$,⁸¹ em um balão de 100 mL fez-se reagir 2,4 g (12 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2,88 g (18 mmol) de bipyridina e 2,64 g (62 mmol) de LiCl em 15 mL de dimetilformamida, sob refluxo e aquecimento durante 7h. Em seguida, a solução foi resfriada até temperatura ambiente. Foram adicionados 50 mL de éter etílico para precipitar o produto formado, o qual foi mantido sob refrigeração por 12h. Por fim, o produto de cor roxo escuro foi filtrado e lavado com água e éter etílico, seco sob vácuo. Obteve-se um rendimento de 57%.

A síntese do precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ ^{39, 40} foi realizada através da dissolução de 0,85 g (4,1 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de etanol, em um balão de 100 mL. Em seguida, adicionou-se 3 mL de 1,3-ciclohexadieno. A solução foi deixada sob refluxo durante 4h em 45°C. O produto de cor castanho foi isolado por filtração, lavado com metanol e etanol, seco sob vácuo. Obteve-se um rendimento de 45%.

3.3.2. Síntese dos compostos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6$.

Os compostos derivados de Rubipy foram sintetizados pela adição de 0,036 g (0,212 mmol) de AgNO_3 e 0,1 g (0,2 mmol) de precursor, numa mistura de água e etanol (1:1) em um balão de 100 mL, que foi aquecido sob refluxo durante 30 minutos sob atmosfera de argônio. Em seguida, a solução foi resfriada até temperatura ambiente e filtrada para eliminar o AgCl formado. Após esse procedimento, foi adicionado o ligante de interesse em quantidade estequiométrica (1:1) e o sistema foi aquecido sob refluxo durante 2h. Após esse período, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente e foi adicionado NH_4PF_6 em excesso para precipitar o produto de cor vermelho escuro. Por fim, o solvente foi removido por roto evaporação até secagem total e o sólido foi seco sob vácuo.

O composto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ foi purificado em coluna cromatográfica de sílica utilizando como eluente uma mistura hexano:acetona (6:4). Foram obtidas 30 frações: as primeiras 8 frações de cor laranja correspondiam ao excesso de ligante e foram descartadas. As seis frações seguintes, de cor roxo escuro, correspondiam ao produto de interesse e as últimas frações, de cor avermelhada ao excesso de precursor. Obteve-se um rendimento do composto purificado de 16,2%. Análise elementar para $\text{RuClON}_7\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, experimental (calculado): (MM = 979,26 g.mol⁻¹) %C: 52.2 (52.7), %H: 5.12 (5.2) e %N: 10.0 (9.56).

O composto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ foi purificado através da lavagem da amostra com acetonitrila e acetona, removendo assim o excesso de ligante e precursor da amostra, respectivamente. O isolado apresentou cor roxo escuro e obteve-se um rendimento de 19,7%. Análise elementar para $\text{RuClON}_5\text{C}_{45}\text{H}_{49}\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, experimental (calculado): (MM= 975,40 g.mol⁻¹) %C: 54.91 (55.4), %H: 5.27 (5.3) e %N: 7.01 (7.1).

3.3.3. Síntese dos compostos $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$ e $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$

Os compostos derivados de Ruareno foram sintetizados pela adição de ligante em quantidade estequiométrica $\text{L}:[\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2](2:1)$, sendo 0,1 g (0,2 mmol) de precursor e 0,15 g de ligante em 20 mL de THF em um balão de 100 mL, mantido sob refluxo por 6h. Em seguida, a mistura foi resfriada até temperatura ambiente. Após isso, foram adicionados cerca de 10 mL de etanol para precipitar o produto de coloração verde escuro, que foi mantido sob refrigeração por 12h. Por fim o produto foi filtrado e lavado com etanol e THF, seco ao ar e sob vácuo.

O composto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$ foi purificado através da lavagem da amostra com THF e diclorometano, removendo assim o excesso de ligante e precursor da amostra, respectivamente. Obteve-se um rendimento de 25,7%. Análise elementar para $\text{RuON}_3\text{Cl}_2\text{C}_{29}\text{H}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$, experimental (calculado): (MM= 635,52 g.mol⁻¹) %C: 52.4 (54.8), %H: 5.31 (6.2) e %N: 3.5 (6.6).

O composto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$ foi purificado através da lavagem da amostra com THF e diclorometano, removendo assim o excesso de ligante e precursor da amostra, respectivamente. Obteve-se um rendimento de 16%. Análise elementar para

$\text{RuNOCl}_2\text{C}_{31}\text{H}_{39}\cdot\text{H}_2\text{O}$, experimental (calculado): (MM= 631,63 g.mol⁻¹) %C: 57.9 (58.9), %H: 5.12 (6.2) e %N: 0.0 (2.2).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As sínteses dos complexos foram realizadas com sucesso, adaptando procedimentos já descritos. Entretanto, houve alguns problemas com os compostos de areno-rutênio, que será discutido mais adiante. Os compostos derivados de Rubipy apresentaram alta solubilidade em diversos solventes como clorofórmio, diclorometano e acetonitrila. Para o composto RubipyL1, foi possível realizar sua purificação em coluna cromatográfica, conseguindo remover todo excesso de ligante e complexo precursor. Isto pode ser verificado pelo resultado experimental de análise elementar, que se apresentou muito próximo dos valores calculados, com desvio padrão de 0,14%.

Para o composto RubipyL2, não foram encontradas condições que permitissem sua purificação por coluna cromatográfica. Então, a purificação foi planejada por sucessivas lavagens da amostra com excesso de acetonitrila e acetona, obtendo sucesso na remoção do excesso de ligante e precursor da amostra. A purificação foi comprovada pelo resultado experimental de análise elementar, que se apresentou muito próximo dos valores calculados, com desvio padrão de 0,61%.

Como mencionado, os compostos derivados de areno-rutênio apresentaram alguns problemas como a baixa solubilidade em vários solventes e adsorção irreversível na sílica, o que impossibilitou a purificação pela coluna cromatográfica. Entretanto, através da lavagem da amostra com THF e diclorometano foi possível remover parcialmente o excesso de ligante e precursor da amostra. E os resultados de análise elementar mostram que ainda há um excesso de Ru, pois a porcentagem de C, H e N estão mais baixas que a porcentagem calculada, com desvio padrão de 6,39% para o composto RuArL1 e de 4,28% para o composto RuArL2.

Os compostos de areno-rutênio não possuem carga, possível causa da baixa solubilidade encontrada, o que também dificultou a sua separação – os derivados de Rubipy puderam ser separados por precipitação por PF_6^- . Para visualização de picos no ESI-MS, em cada experimento foi adicionado ácido fórmico para protonar as espécies e formar cátions. No entanto, nos espectros de massa não foram observados picos condizentes com espécies MH^+ esperadas, mas foram observados picos

atribuídos a fragmentos. Isso será discutido na seção 4.2. Entretanto, os resultados de ^1H -RMN, FTIR, UV-vis e Raman indicam que os complexos de areno-rutênio coordenados aos ligantes estudados foram alcançados. A caracterização estrutural e eletrônica dos compostos será discutida a seguir.

4.1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H

As tabelas 1 e 2 apresentam os resultados de RMN de ^1H , com os deslocamentos químicos e suas respectivas atribuições, que também podem ser identificadas nos espectros mostrados nas Figuras 14 a 17. As atribuições dos sinais de ^1H foram feitas de acordo com as correlações observadas nos espectros, por comparação com valores de deslocamento químico para complexos análogos descritos na literatura e para os valores experimentais dos espectros dos ligantes livres.

Para os compostos derivados do $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]$ observa-se um grande número de sinais, especialmente na região dos prótons aromáticos (tipicamente entre 7 ppm e 9 ppm) em função da não equivalência magnética dos anéis piridínicos.²² O espectro de próton apresentou-se ‘congestionado’, com sinais sobrepostos, o que dificultou a atribuição dos sinais.

Para melhor explicar as atribuições relativas ao precursor, faz-se necessário algumas considerações sobre o chamado efeito de corrente de anel, presente no cromóforo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]$.

Quando um anel aromático é submetido a um campo magnético externo B_0 , seus elétrons π passam a circular de modo a gerar um campo magnético local, em resposta à perturbação externa. Desta forma, em função das linhas do campo gerado, a região imediatamente acima de anel aromático sofre a chamada blindagem, uma vez que nesta região o campo magnético local é contrário ao campo B_0 . Em contrapartida, na região lateral ao anel ocorre a chamada desblindagem, uma vez que o campo magnético local se soma ao campo externo. Esta é a razão pela qual prótons aromáticos tem deslocamentos químicos em região de campo baixo, tipicamente entre 7 ppm e 9 ppm.⁸² Este efeito pode ser ilustrado pela Figura 12.

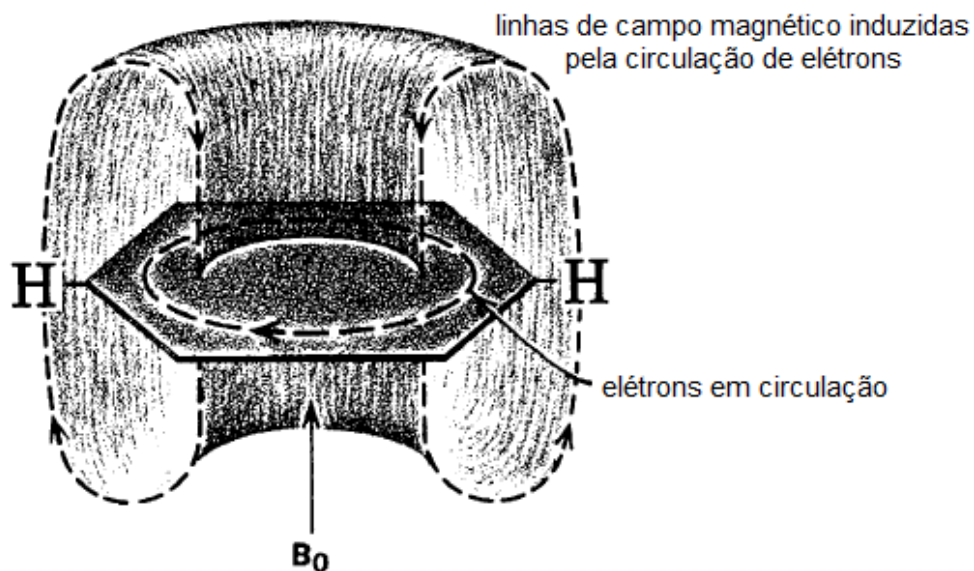
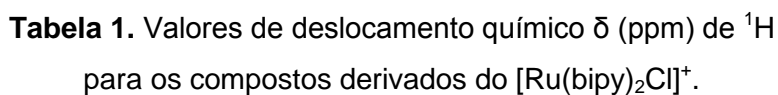


Figura 12. Efeitos de corrente de anel do benzeno. Adaptado de Silverstein *et al.*⁸²

Assim, o principal efeito observado no cromóforo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]$ é a corrente de anel. Conforme pode ser visto na estrutura apresentada na Tabela 1, o anel identificado como (10-11-12-13) exerce influência no próton 14 e o anel identificado como (14-15-16-17) afeta o próton 10'. O próton $\text{H}_{14'}$ também sofre influência, mas do efeito indutivo do ligante Cl^- . Os prótons $\text{H}_{9,9'}$ sofrem efeito indutivo do ligante Cl^- , mas também sofrem influência dos anéis piridínicos que deixam esses prótons mais blindados em relação aos ligantes livres ($\delta=8,78$ e $8,57\text{ppm}$ para o ligante fenilazo e feniletinil, respectivamente) (Figuras 13 e 14). Os sinais referentes à unidade $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ apresentaram-se sobrepostos e as atribuições foram feitas com base na referência Engelmann *et al.*⁸³

29

8.18	(1H) H ₁₆	8.18	(1H) H ₁₆
8.27	(1H) H ₁₃	8.27	(1H) H ₁₃
8.39	(2H) H _{9,9'}	8.36	(2H) H _{9,9'}
8.46	(1H) H _{17'}	8.44	(1H) H _{17'}
8.58	(1H) H ₁₄	8.58	(1H) H ₁₄
8.62	(1H) H _{13'}	8.60	(1H) H _{13'}
8.67	(1H) H ₁₇	8.67	(1H) H ₁₇
10.12	(1H) H _{14'}	10.10	(1H) H _{14'}

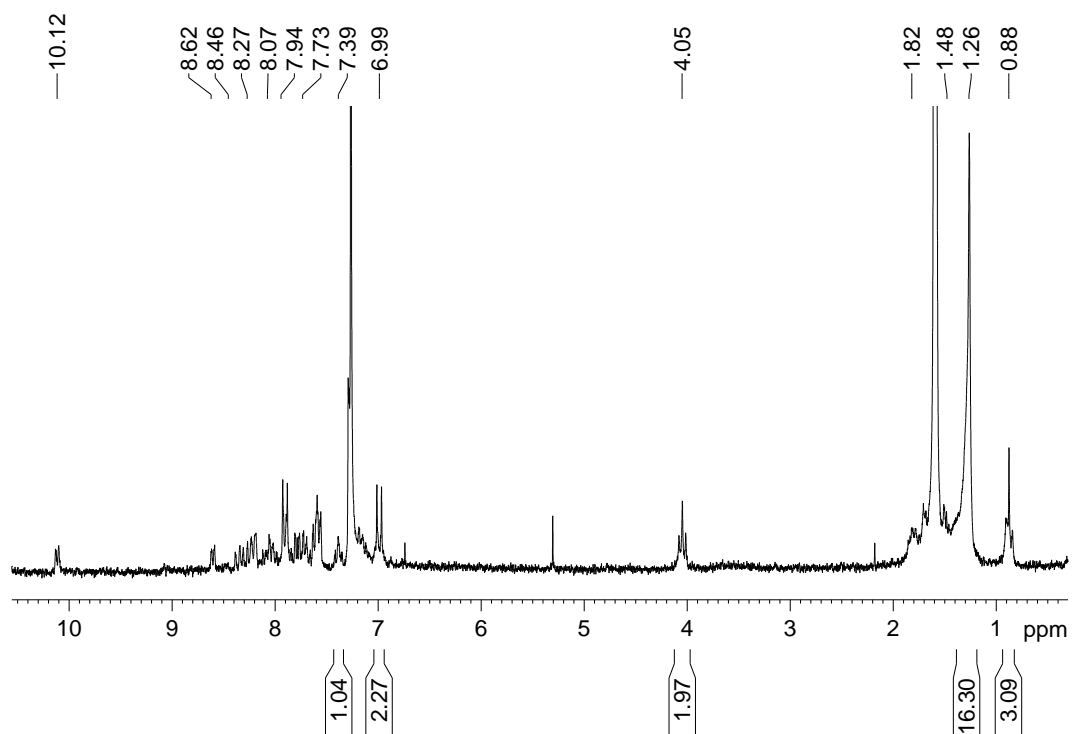


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do composto RubipyL1 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$) em CDCl_3 .

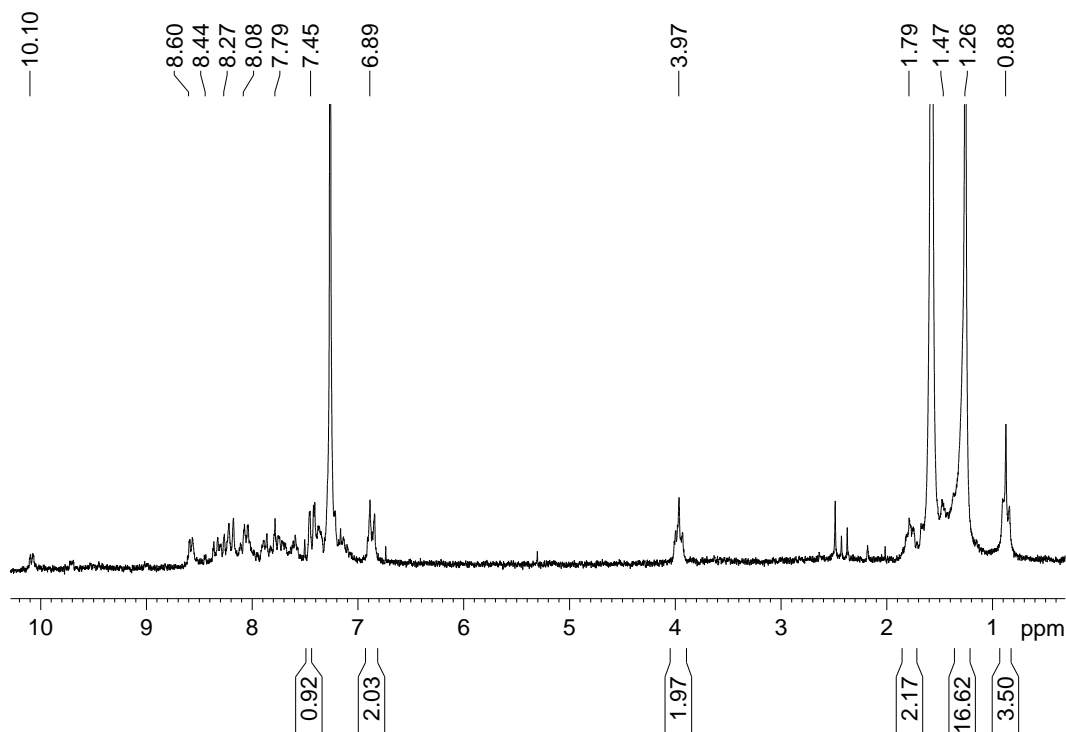
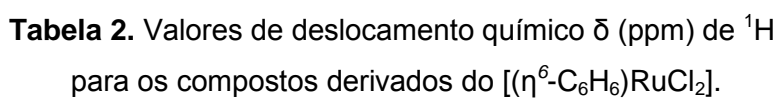


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H do composto RubipyL2 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6$) em CDCl_3 .

Na tabela 2 encontram-se os deslocamentos químicos e as respectivas atribuições para os compostos derivados $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]$ (Figura 15 e 16). Essas atribuições dos sinais de ^1H também foram feitas de acordo com as correlações observadas nos espectros, por comparação com valores de deslocamento químico para complexos análogos e para os ligantes livres.

Os sinais de ^1H desses compostos mostraram-se melhor resolvidos, sendo atribuídos mais facilmente. Observou-se os sinais característicos dos ligantes, ressaltando que os prótons $\text{H}_{9,9'}$ sofrem influência apenas do efeito indutivo dos dois ligantes Cl^- estando esses prótons menos blindados em relação aos ligantes livres ($\delta=8,78$ e $8,57$ ppm para o ligante fenilazo e feniletinil, respectivamente). O sinal dos prótons H_{10} é análogo com o que retrata a literatura^{68, 84} e está deslocado em relação ao benzeno do complexo precursor ($\delta= 5,95$ ppm), estando esses prótons mais blindados, forte indício da coordenação do ligante a unidade de arenorutênio.

Os sinais associados aos ligantes são similares tanto para Rubipy quanto para o Ruareno, estando coerentes com as estruturas idealizadas.

32

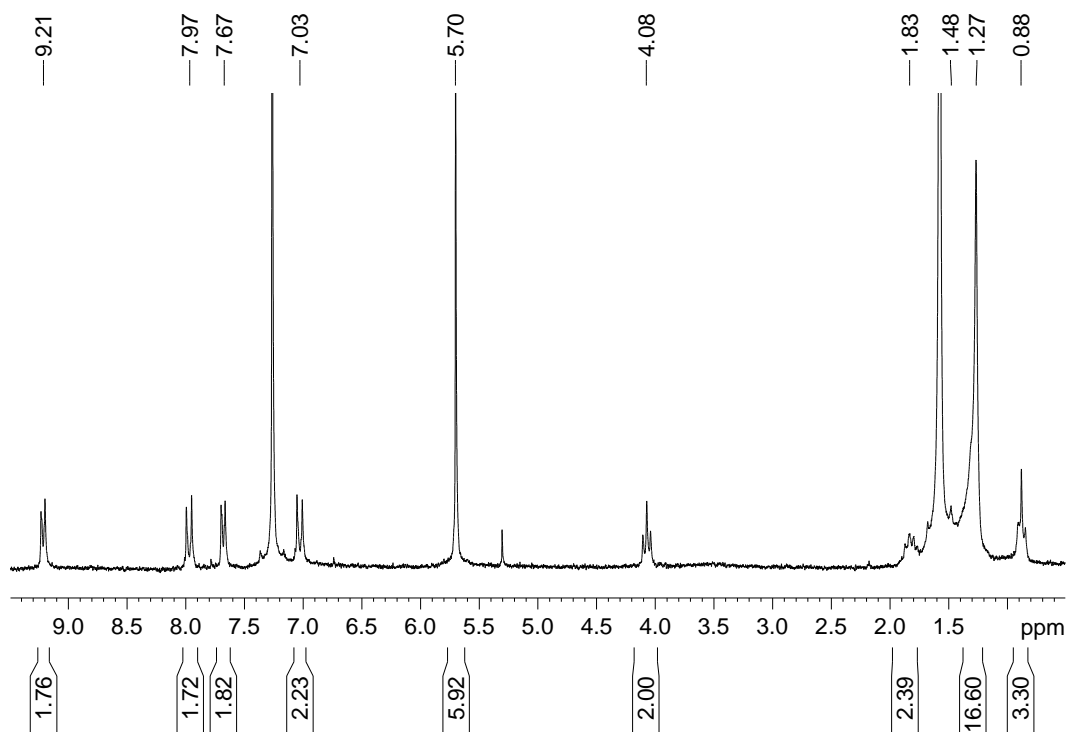


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H do composto RuArL1 ($[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$) em CDCl_3 .

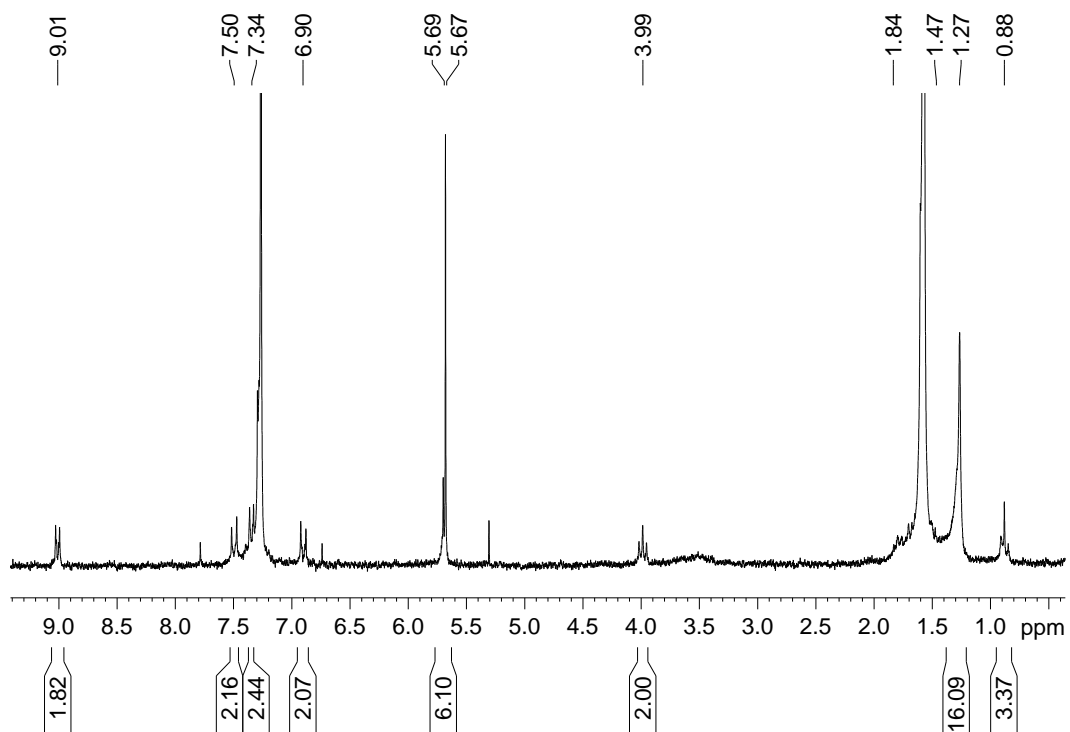


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H do composto RuArL2 ($[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$) em CDCl_3 .

4.2. ESPECTROMETRIA DE MASSA (ESI-MS)

Os compostos também foram caracterizados por ESI-MS. O espectro de massa ESI para o composto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (Figura 17) apresentou pico do íon molecular $[\text{RuClON}_7\text{C}_{43}\text{H}_{49}]^+$ em m/z 815.75, ($\text{MM} = 816,28 \text{ g.mol}^{-1}$), com distribuição isotópica característica do Ru. Para o composto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ (Figura 18) obteve-se pico do íon molecular $[\text{RuClON}_5\text{C}_{45}\text{H}_{49}]^+$ em m/z 812.13 ($\text{MM} = 812,44 \text{ g.mol}^{-1}$), também com distribuição isotópica característica.

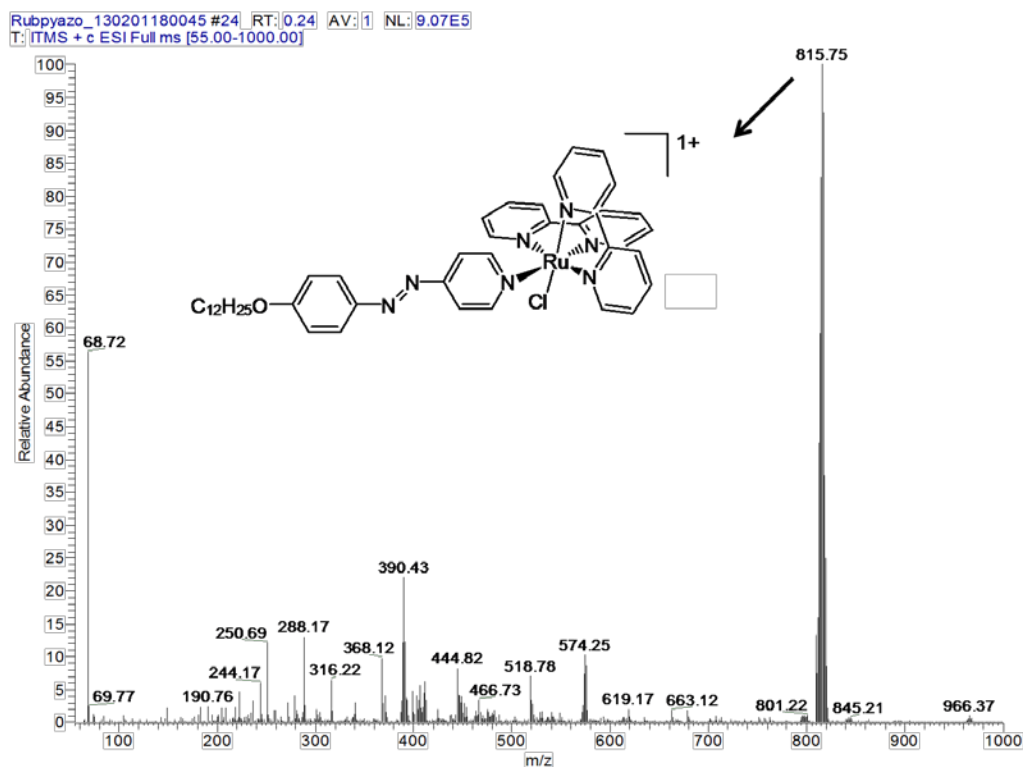


Figura 17. Espectro ESI-MS do íon $[\text{RuClON}_7\text{C}_{43}\text{H}_{49}]^+$.

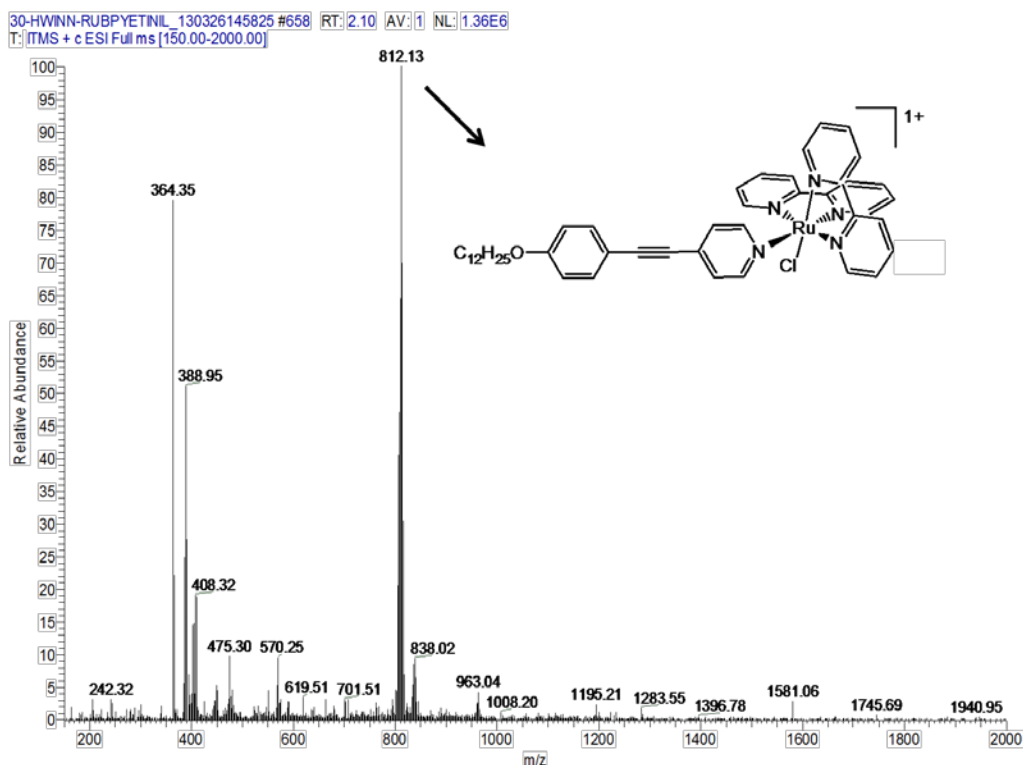


Figura 18. Espectro ESI-MS do íon $[\text{RuClON}_5\text{C}_{45}\text{H}_{49}]^+$.

Já para o composto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$ (Figura 19), o pico mais intenso foi observado em m/z 368.34, atribuído ao L1 livre: $\text{MH}^+ = 4\text{-(4'-dodeciloifenilazo)piridina}$ e um pico em m/z 606.22 com distribuição isotópica característica, que pode ser melhor observado com sua expansão na Figura 20. De acordo com o gráfico simulado considerando apenas a distribuição isotópica do rutênio na molécula esperada $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$ (Figura 20), a distribuição de picos está coerente com a presença de apenas um átomo de rutênio numa espécie monocatiônica. No entanto, o valor da m/z está deslocado em -12 u.m.a. em relação a estrutura esperada e também não está coerente com o precursor de rutênio. Essa nova espécie foi atribuída a um fragmento gerado pela protonação, que levou a uma reação no estado gasoso, o qual fragmentou o $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$. Nós atribuímos isso em função da alta reatividade dos derivados de arenorutênio. A fórmula desse fragmento ainda não foi esclarecida.

O mesmo efeito ocorreu para o composto $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$ (Figura 21). O pico de maior intensidade é observado em m/z 364.28, atribuído ao L2 livre: $\text{MH}^+ = 4\text{-(4'-dodeciloifenilazo)piridina}$.

(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina é um pico com distribuição isotópica característica da presença de apenas um átomo de rutênio na espécie em m/z 601.41 (Figura 22), deslocado em -14 u.m.a. em relação ao esperado. É interessante notar que o valor para este pico (m/z 601.50) está deslocado 4 u.m.a. quando comparado com o pico do composto RuArL1 (m/z 606.22), provavelmente devido a diferença de massa entre o grupo $-N=N-$ e $-C\equiv C-$, presentes em ambos os fragmentos.

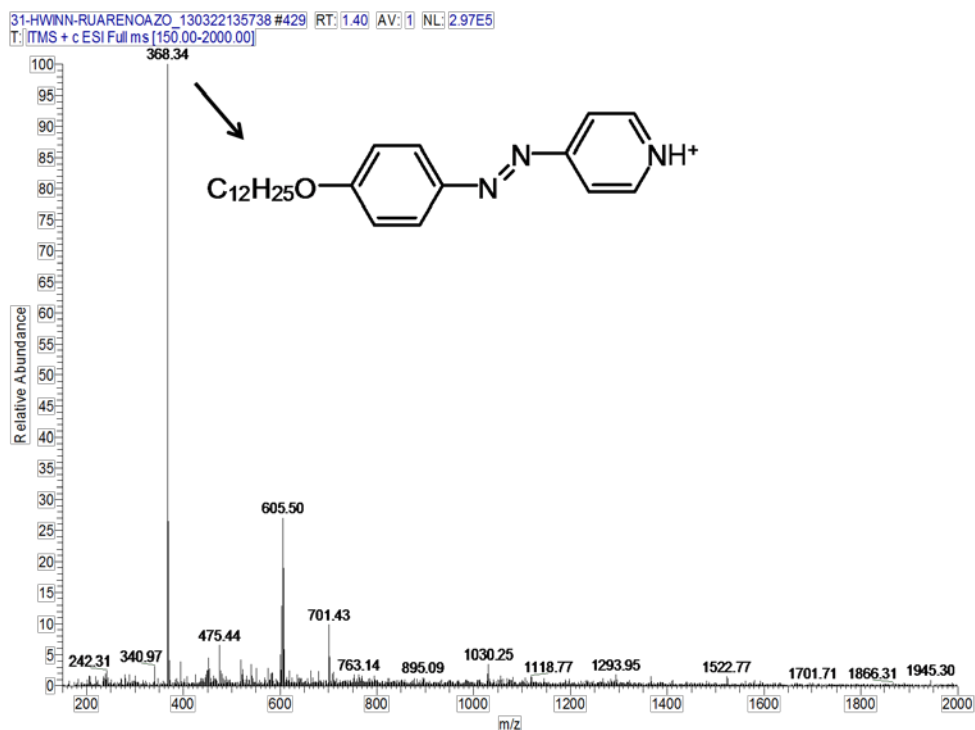


Figura 19. Espectro ESI-MS do composto RuArL1, com pico de maior intensidade do ligante 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina.

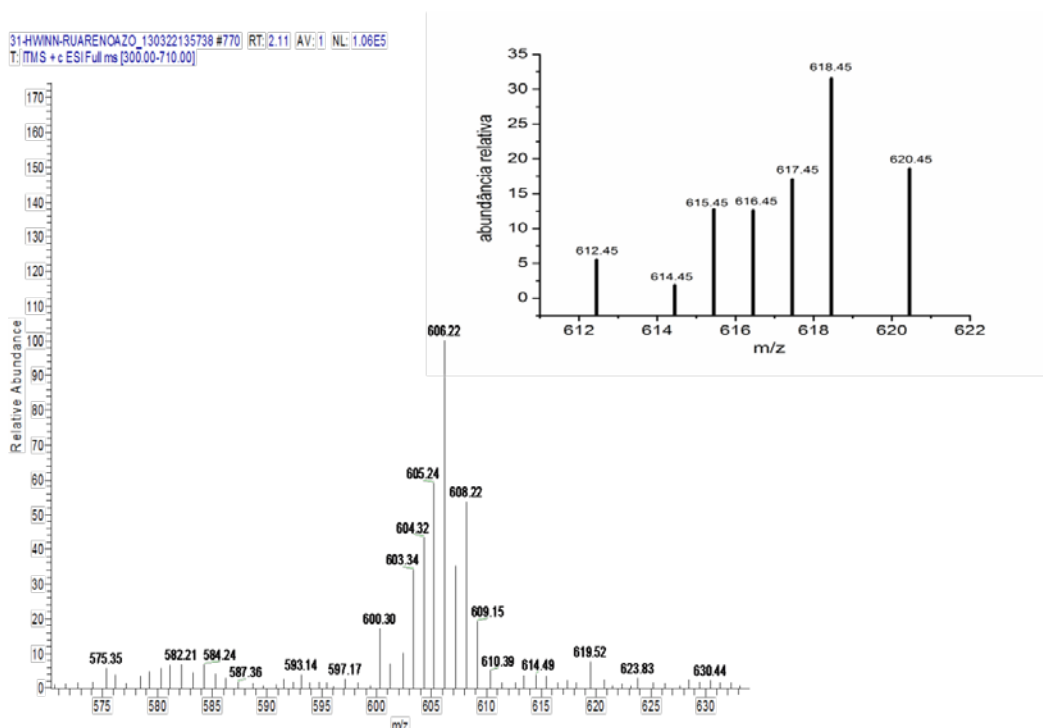


Figura 20. Espectro ESI-MS do composto RuArL1, com expansão do conjunto de picos isotópicos centrados m/z em 606.22. Na inserção o gráfico simulado considerando apenas a distribuição isotópica do rutênio na molécula esperada $[\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6](\text{L1})\text{RuCl}_2$.

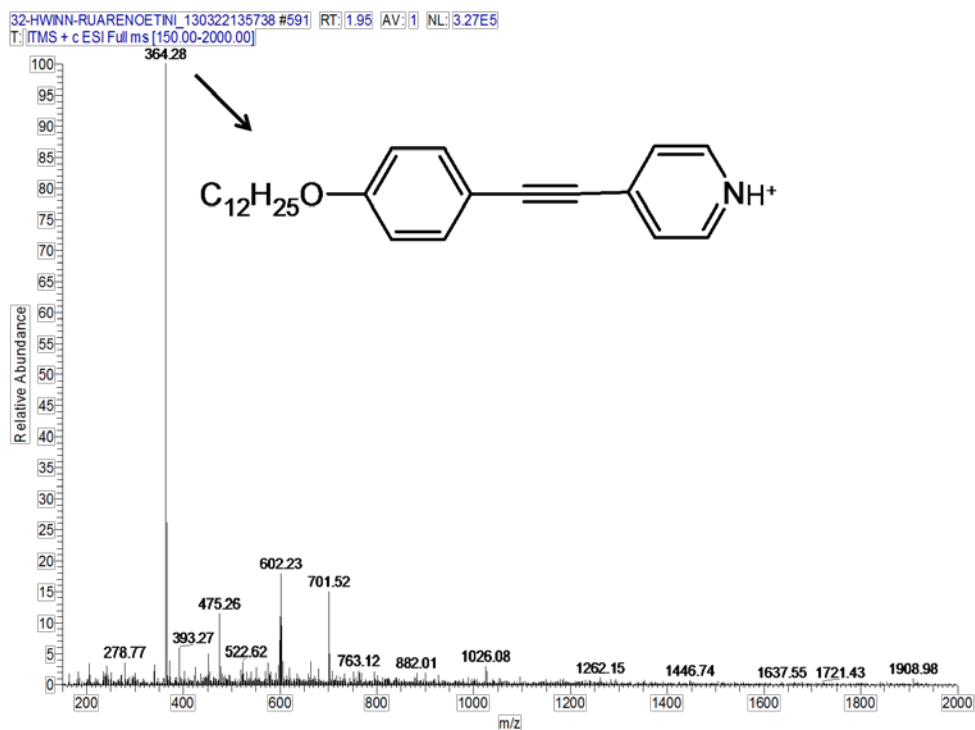


Figura 21. Espectro ESI-MS do composto RuArL2, com pico de maior intensidade do ligante 4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina

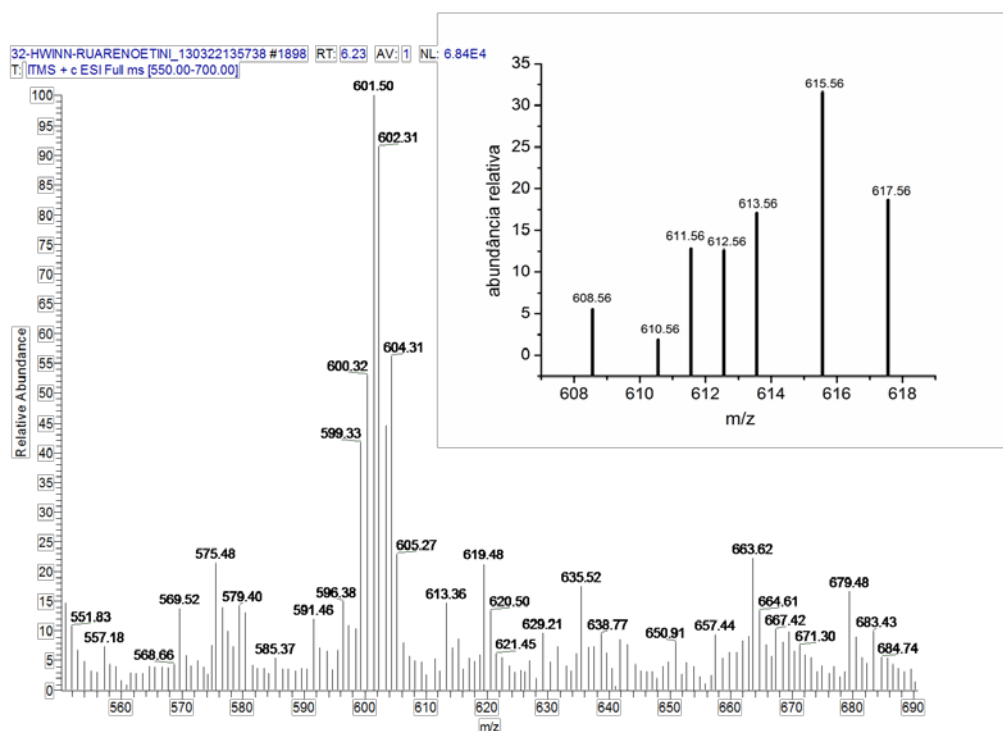


Figura 22. Espectro ESI-MS do composto RuArL2, com expansão do conjunto de picos isotópicos centrados m/z em 601.50. Na inserção o gráfico simulado considerando apenas a distribuição isotópica do rutênio na molécula esperada $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$.

4.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho dos compostos sintetizados apresentam bandas coerentes com a presença das unidades $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e $[\{(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}\}_2\text{Cl}_2]$ e dos ligantes L1 e L2 (Tabela 3).

O espectro FTIR do composto RubipyL1 (Figura 23) exibe bandas de estiramentos dos grupos CH_2 alifáticos característico do ligante, em torno de 2924 e 2853 cm^{-1} (ν_{CH}). Com a coordenação do ligante ao precursor, algumas bandas mudam seu perfil, sugerindo assim essa coordenação. Essa mudança de perfil é bem evidente nas bandas dos grupos em torno do átomo de N-piridínico: em 1599 (ν_{CC}), 1500 e 1466 (ν_{CN}), 1258 (ν_{COC}), 1140 (δ_{CH}), 765 (π_{CH}) e 560 cm^{-1} (π_{CC}). O composto ainda exibe uma banda intensa em 843 cm^{-1} (ν_{PF}).⁸²

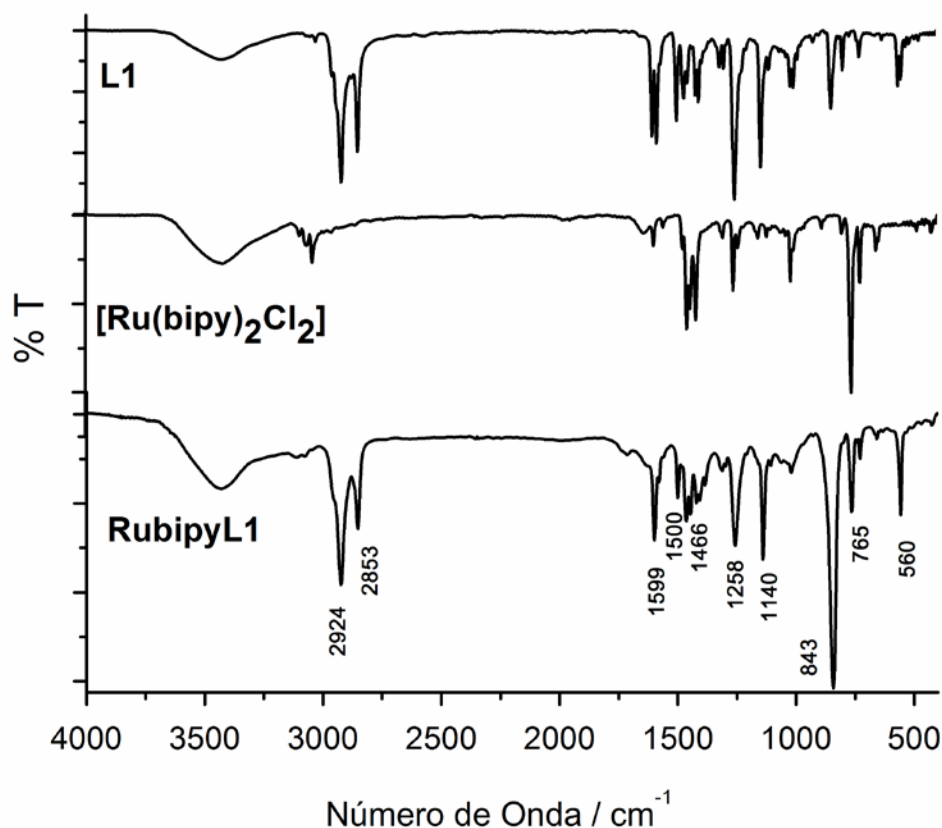


Figura 23. Espectros de infravermelho do L1: 4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina, complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto RubipyL1 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$).

A coordenação do ligante L1 ao precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ (composto RuArL1, Figura 24) exibe bandas características do ligante e da unidade arenorutênio. O espectro exibe bandas de estiramentos dos grupos CH aromáticos e CH_2 alifáticos, em 3065 cm^{-1} , 2923 e 2853 cm^{-1} , respectivamente. As mudanças de perfis em algumas bandas sugerem a coordenação, sendo exibidas em 1599 (ν_{CC}), 1499 e 1412 (ν_{CN}), 1256 (ν_{asCOC}), 1142 (δ_{CH}), 1021 (ν_{sCOC}), 839 (π_{CH}) e 560 cm^{-1} (π_{CC}).

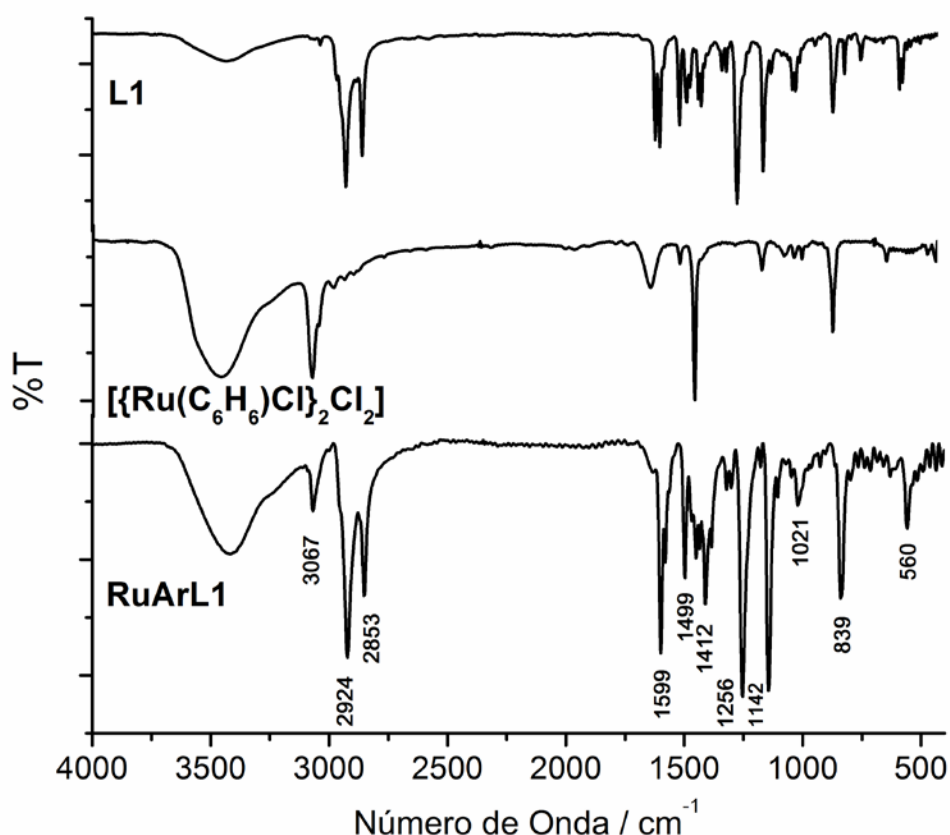


Figure 24. Espectros de infravermelho do L1: 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina, complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e do composto RuArL1($(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2$).

O espectro do ligante L2 exibe bandas em 2924 e 2853 cm^{-1} (ν_{CH}) que quando coordenado ao Rubipy (composto RubipyL2, Figura 25) continuam evidentes, mas diminuem suas intensidades, o mesmo ocorre com a banda característica do L2 em

2218 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). Ocorre deslocamento das bandas em 1599 (ν_{CC}), 1514 e 1465 (ν_{CN}), 1252 (ν_{COC}), 1148 (δ_{CH}), 764 (π_{CH}) e 560 cm^{-1} (π_{CC}). O composto ainda exibe uma banda intensa em 843 cm^{-1} (ν_{PF}).

O espectro do composto RuArL2 (Figura 26) exibe bandas características de estiramentos dos grupos aromáticos e alifáticos em 3065 cm^{-1} (ν_{CH}), e em 2923, 2853 cm^{-1} (ν_{CH}) respectivamente, além de uma banda em 2218 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$). O composto ainda exibe bandas em 1599 (ν_{CC}), 1514 (ν_{CN}), 1435 (ν_{CN}), 1250 (ν_{asCOC}), 1146 (δ_{CH}), 1024 (ν_{sCOC}), 832 (π_{CH}) e 534 cm^{-1} (π_{CC}).^{82, 85}

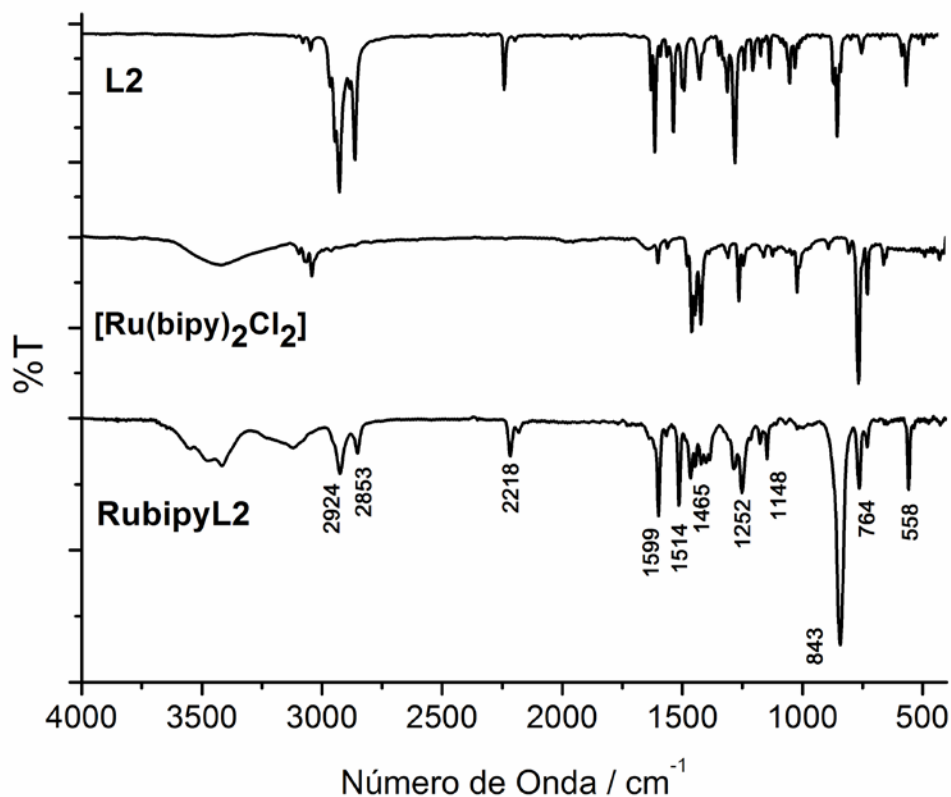


Figura 25. Espectros de infravermelho do L2: 4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina, complexo precursor [Ru(bipy)₂Cl₂] e do composto RubipyL2 ([Ru(bipy)₂(L₂)(Cl)]PF₆).

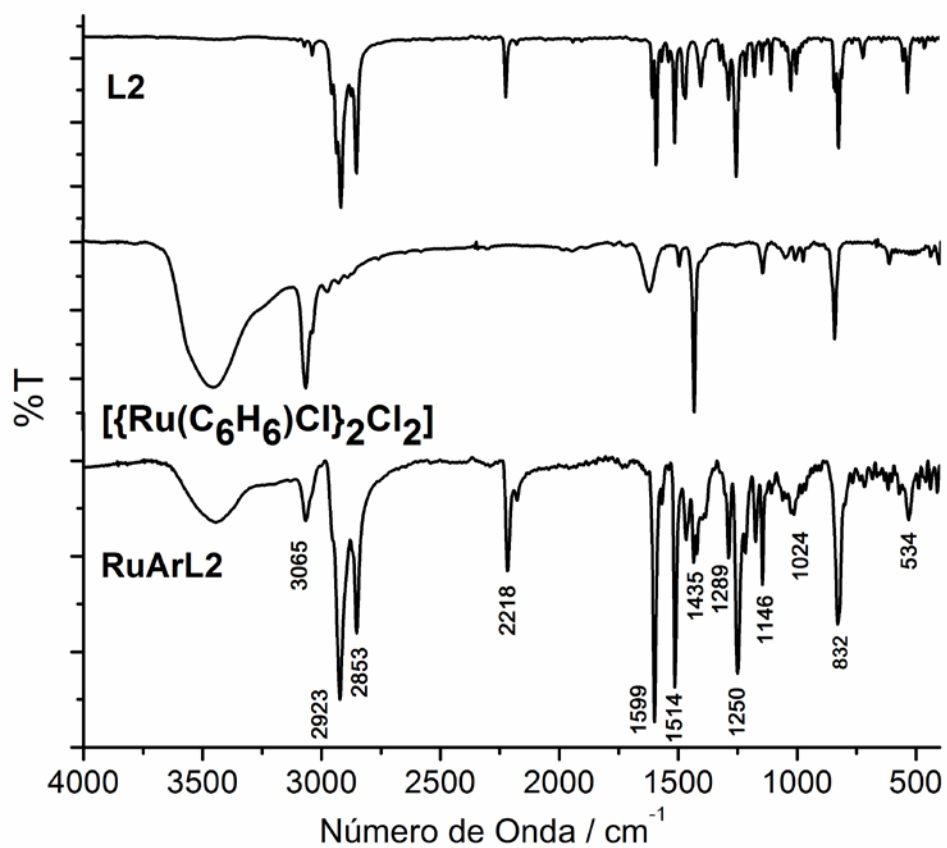


Figure 26. Espectros de infravermelho do L2: 4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina, complexo precursor $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\}\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e do composto RuArL2 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$.

Tabela 3. Valores das bandas dos espectros de FTIR e suas respectivas atribuições.

L1	L2	RubipyL1	RubipyL2	RuArL1	RuArL2	Atribuições
Número de onda/cm ⁻¹						
-	-	-	-	3067	3065	ν_{CH} (aromático)
2920	2916	2924	2924	2924	2923	ν_{CH} (alifático)
2851	2861	2853	2853	2853	2853	ν_{CH} (alifático)
-	2224	-	2218	-	2218	$\nu_{C\equiv C}$
1603	1592	1599	1599	1599	1599	ν_{CC}
1584	-	-	-	-	-	ν_{CN} azo
1499	1513	1500	1514	1499	1514	ν_{CN}
1468	1476	1466	1465	1412	1435	ν_{CN}
1406	1403	-	-	-	-	δ_{CH}
1254	1254	1258	1252	1256	1250	$\nu_{as COC}$
1144	-	1140	1148	1142	1146	δ_{CH}
-	1025	-	-	1021	1024	$\nu_s COC$
-	-	843	843	-	-	ν_{PF}
845	824	-	-	-	-	π_{CH}
797	722	765	764	839	832	π_{CH}
562	535	560	558	560	534	π_{CC}
562	535	-	-	-	-	π_{CN}

4.4. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA UV-VISÍVEL

Os espectros eletrônicos dos complexos $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ é dominado por bandas intensas na região do UV e uma banda larga no visível. Para o complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ (Figuras 27 e 29 - linha em preto) são observadas duas bandas no UV, em torno de 300 e 382 nm, atribuídas às transições $\pi^* \leftarrow \pi$ e MLCT2 $\pi^* \leftarrow d\pi$, além de uma banda no visível em 557 nm, atribuída à transição MLCT1 $\pi^* \leftarrow d\pi$.⁸⁶

Para o L1, o espectro eletrônico (Figuras 27 e 28 – linha em vermelho) exhibe bandas características do grupo azo em 250 (banda E - $\pi^* \leftarrow \pi$, não mostrada), 356 (banda K) e 454 nm (banda R).⁸⁷ A banda intensa K foi atribuída a uma transição $n \rightarrow \pi^*$, que envolve a transferência de carga do grupo azo para o grupo fenila, por isso essa banda é larga como uma banda MLCT, diferente das transições $\pi^* \leftarrow \pi$ localizadas em anéis aromáticos. No entanto, existe conjugação do grupo azo com os anéis aromáticos e atribuição da transição K como $\pi^* \leftarrow \pi$ também é encontrada na literatura.⁷⁹ A absorvidade molar (ϵ) da banda K é de $26000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Desse modo, para o composto RubipyL1 (Figura 27 - linha em azul) verifica-se um deslocamento batocrômico da banda $n \rightarrow \pi^*$, ($\lambda_{\text{máx}} = 375\text{nm}$) ocorrendo também uma diminuição no valor de ϵ para $17000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. O deslocamento na banda $n \rightarrow \pi^*$ indica participação dos orbitais π^* de L1 na ligação com a unidade Rubipy, devido à retroligação π . Como consequência, a energia do orbital π^* é menor do que no ligante livre causando o deslocamento observado. O composto RubipyL1, ainda apresenta uma banda referente a transição interna $\pi^* \leftarrow \pi$ do ligante bipyridina em 295nm e uma banda MLCT $\text{azopy} \leftarrow \text{Ru}$ em 480 nm. Foram atribuídas às bandas: MLCT1 $\text{bipy} \leftarrow \text{Ru}$ em 507nm e MLCT2 $\text{bipy} \leftarrow \text{Ru}$ em 362 nm encoberta pela banda $n \rightarrow \pi^*$. A atribuição destas bandas foi feita com base nos resultados de espectroeletrônica UV-vis que serão discutidos no item 4.7.2.

No espectro eletrônico do complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ (Figura 28 e 30 - linha em preto) são observadas as bandas MLCT $\text{C}_6\text{H}_6 \leftarrow \text{Ru}$ entre 340 e 406 nm e LMCT $\text{Ru} \leftarrow \text{Cl}$ em 610 nm.⁸⁸ No espectro do composto RuArL1 (Figura 28 - linha em azul) estas estão encobertas pela banda $n \rightarrow \pi^*$, que assim como no composto RubipyL1

também está deslocada para maior λ com $\lambda_{\text{máx}} = 380$ nm. Além disso, essa banda apresenta-se mais larga, provavelmente devido a presença das bandas MLCT encobertas. Há também uma diminuição no valor de ϵ para $18028 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

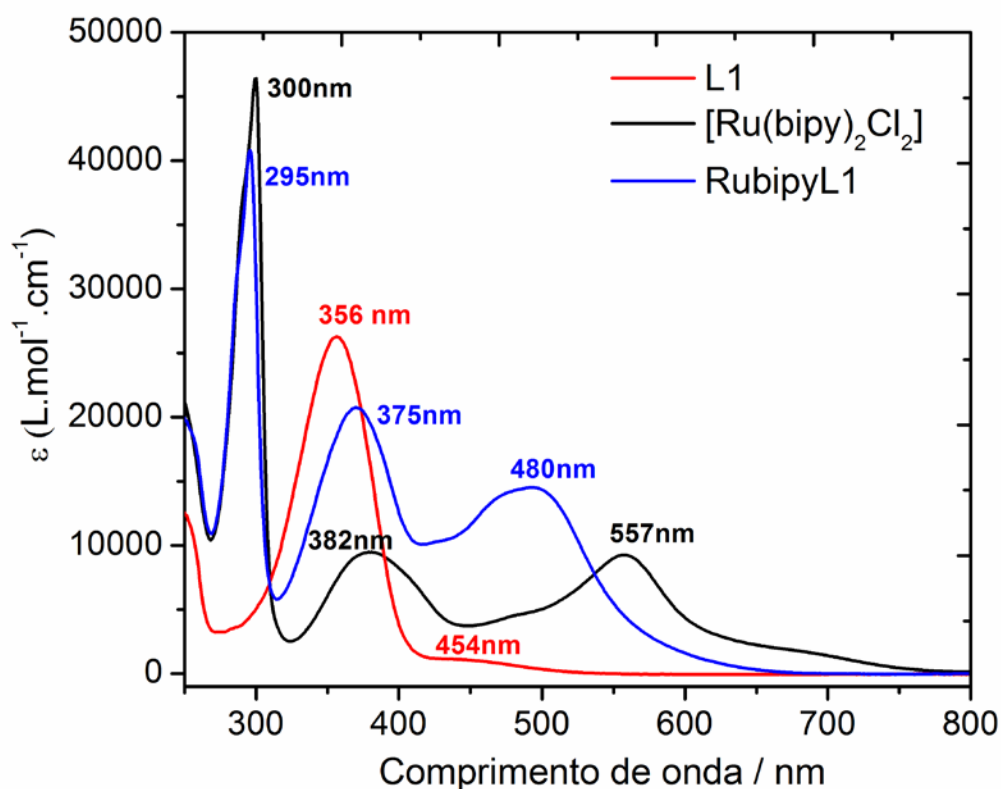


Figura 27. Espectros eletrônicos do L1(4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina), do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto RubipyL1 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$).

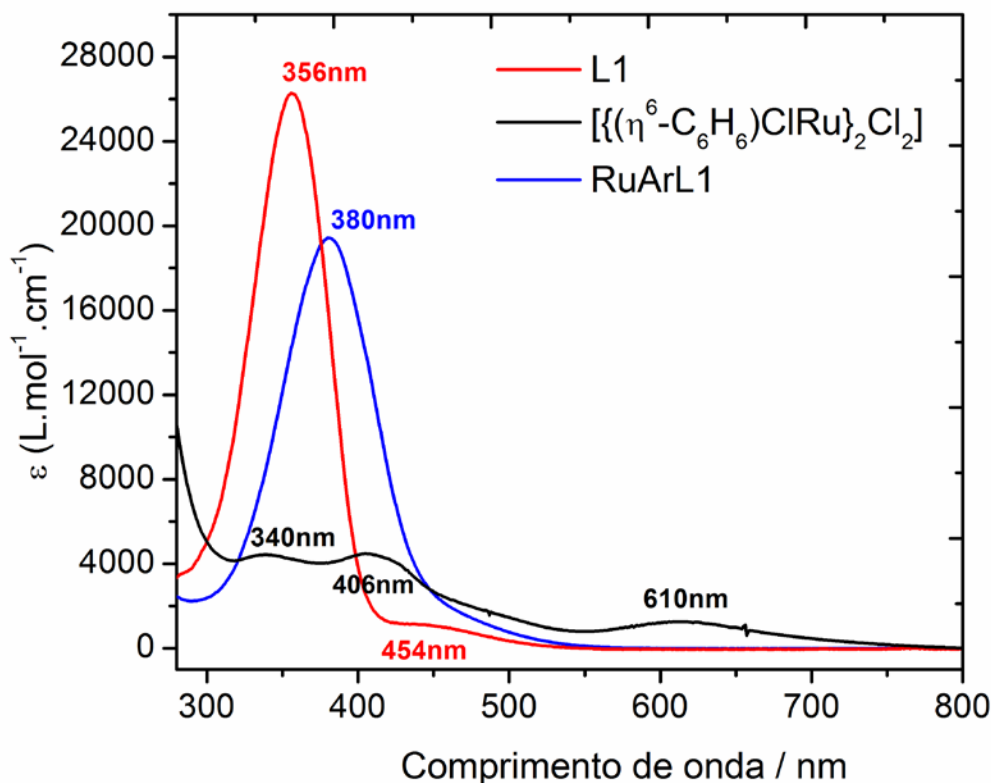


Figura 28. Espectros eletrônicos do L1(4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina), do complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ (multiplicado 3 vezes para melhor visualização) e do composto RuArL1($[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$).

O espectro eletrônico de L2 (Figuras 29 e 30 – linha em vermelho) exibe duas bandas em 305 ($\epsilon = 25052 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e 317 nm, atribuídas a transições $n\text{-}\pi^*$, em analogia ao ligante fenilazo. Essas bandas sofrem um deslocamento batocrômico no composto RubipyL2 ($\lambda_{\text{máx}} = 315$ e 334 nm) (Figura 29 – linha em azul). O espectro eletrônico do composto também exibe uma banda de transição interna do ligante bipyridina $\pi^* \leftarrow \pi$ em 295 nm, e bandas MLCT em 378 e 450 nm.^{86, 89}

O composto RuArL2 (Figura 30 – linha em azul) exibe a banda $n\text{-}\pi^*$ deslocada para 335 e 347 nm e diminuição de intensidade ($\epsilon = 6082 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), resultado análogo ao observado para o complexo RuArL1. Outra banda de baixa intensidade foi observada em 440 nm e foi atribuída a transição MLCT $\text{Ar} \leftarrow \text{Ru}$.

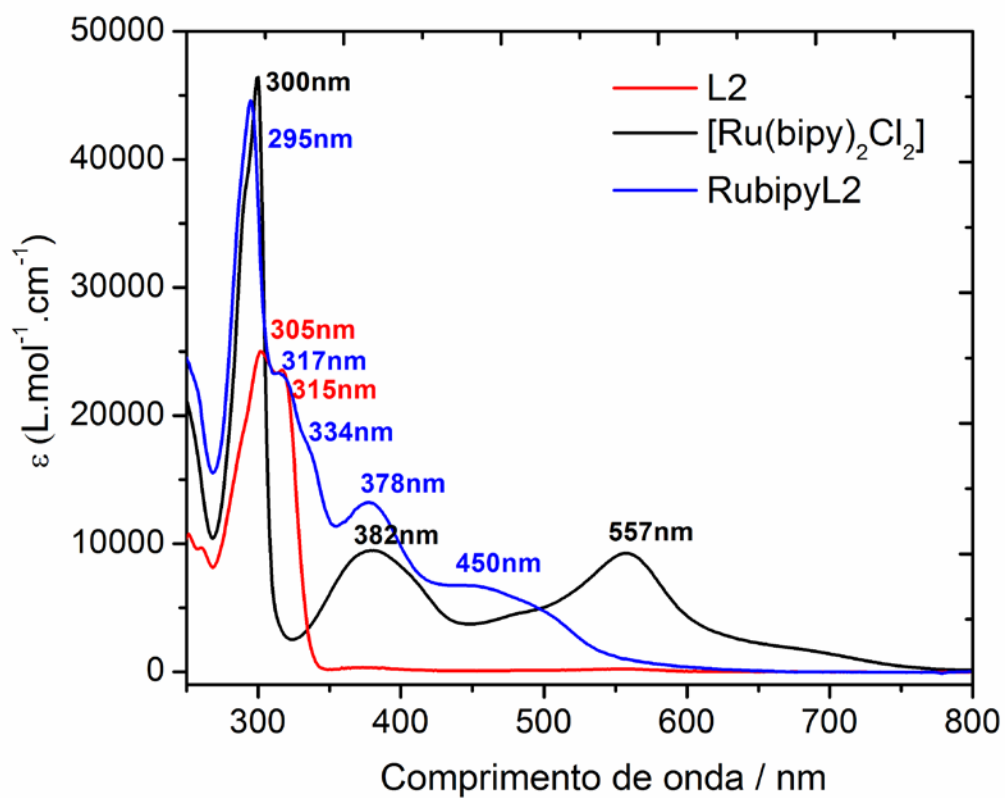


Figura 29. Espectros eletrônicos do L2(4-(4'-dodeciloifeniletinil)piridina), do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto RubipyL2 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6$).

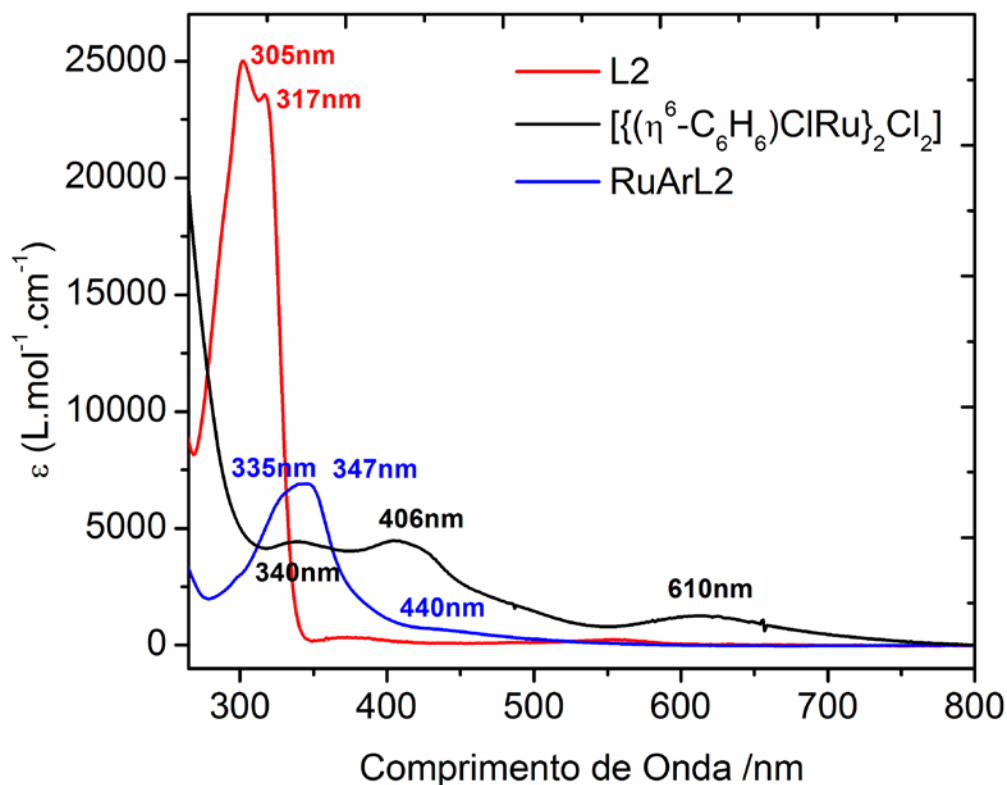


Figura 30. Espectros eletrônicos do L2(4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina), do complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ (multiplicado 3 vezes para melhor visualização) e do composto RuArL2 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$.

Foi realizada adição de vapor de ácido clorídrico aos ligantes L1 e L2, a fim de verificar se ocorre a protonação dos mesmos. Na Figura 31, podem ser observados os espectros do L1 nas formas protonada e desprotonada. O ombro observado por volta de 430 nm no espectro inicial (linha em preto), sem adição de ácido ou base, indica que existe um equilíbrio entre a forma protonada (linha em vermelho) e desprotonada (linha em verde). Isso se deve provavelmente a acidez do solvente utilizado (diclorometano). Nota-se que espectro de partida (preto) da Figura 31 não é igual ao das figuras anteriores (Figuras 27 e 28), utilizados para comparação aos complexos – naqueles casos foram tomadas precauções no uso do solvente para evitar a protonação parcial. Com adição de HCl (Figura 31 - linha em vermelho), a banda $n\text{-}\pi^*$ sofre um deslocamento para maiores comprimentos de onda, 430 nm, indicando a protonação

do ligante, provavelmente no resíduo N-piridínico. Com a adição de Et_3N (linha em verde), o espectro retorna para a situação inicial, com o desaparecimento da banda em 430 nm.

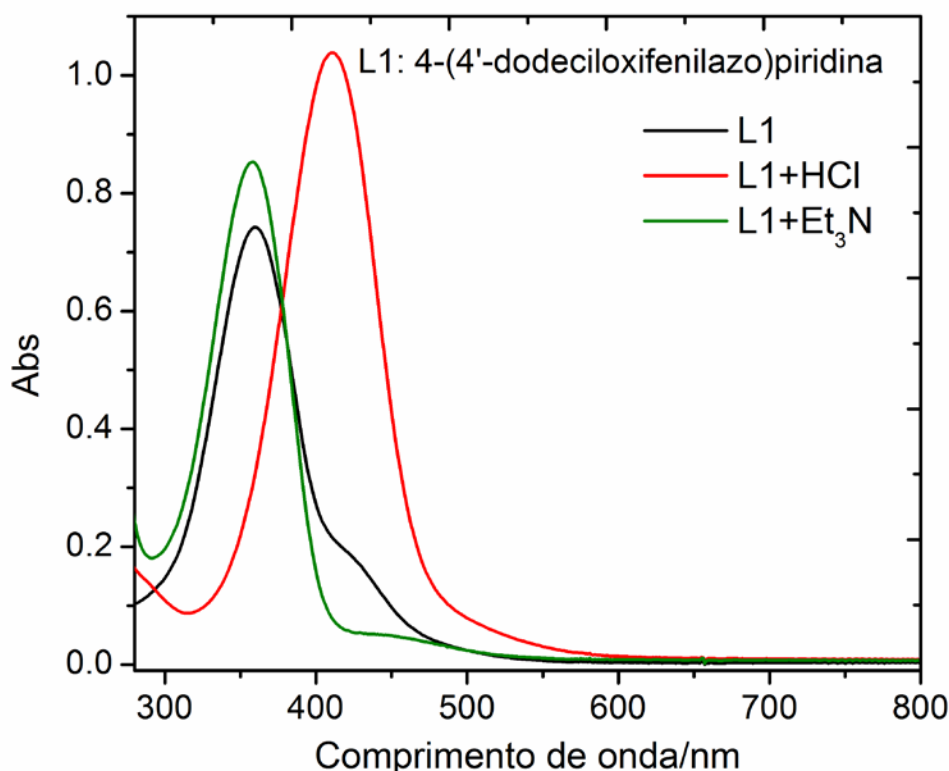


Figura 31. Espectros eletrônicos do ligante 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina em solução de diclorometano (preto), e após a adição de vapor de ácido clorídrico (vermelho) e em seguida após a adição de trietilamina (verde).

Para o ligante L2 (Figura 32), também foi observado um equilíbrio entre a forma protonada (vermelho) e desprotonada (verde) devido à presença de uma banda em torno de 375 nm, em função da acidez do solvente utilizado. Com adição de HCl, ocorre o deslocamento da banda $n-\pi^*$ para 375 nm. Sendo estes fortes indicativos de que ocorreu a protonação do L2. Em seguida, com a adição da base Et_3N a banda volta ao seu formato inicial com dois máximos de absorção.

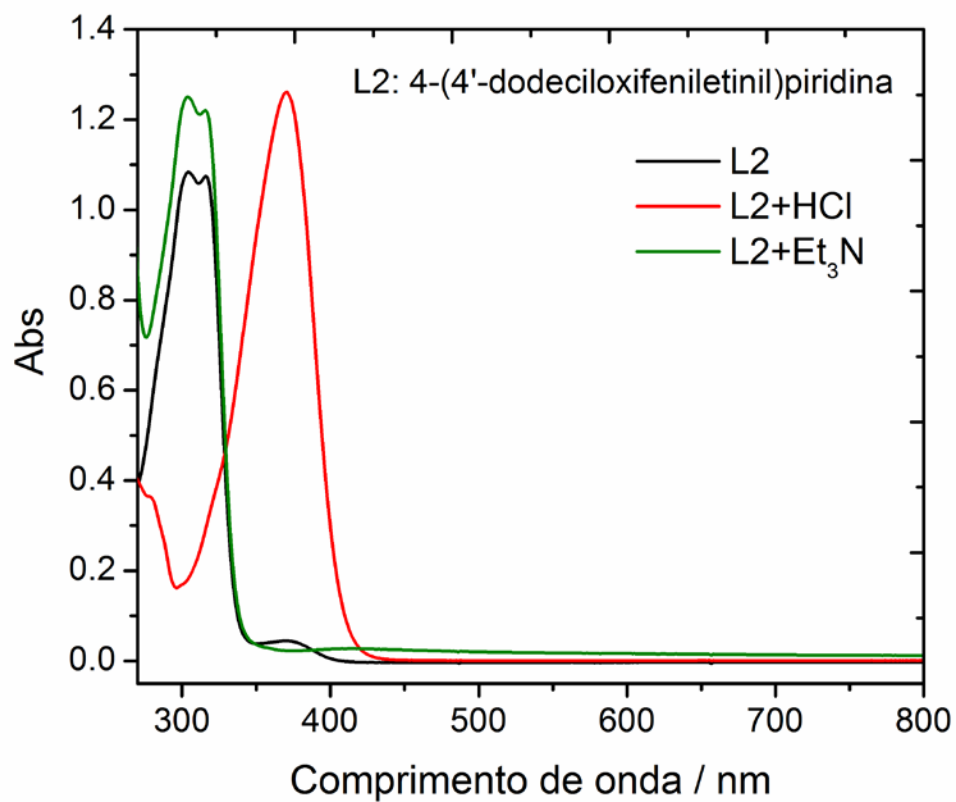


Figura 32. Espectros eletrônicos do ligante 4-(4'-dodeciloxyfeniletinil)piridina em solução de diclorometano (preto), e após adição de vapor de ácido clorídrico (vermelho) e em seguida após a adição de trietilamina (verde).

4.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

O efeito Raman foi previsto teoricamente por A. Smekal em 1923 e confirmado experimentalmente por C. V. Raman em 1928. O efeito consiste no espalhamento da radiação eletromagnética por uma amostra. O espalhamento pode ser elástico, quando os fótons da radiação incidente apenas mudam de direção, ou inelástico, quando além da mudança de direção ocorre variação na energia, devido a transições vibracionais. Esse espalhamento inelástico é conhecido como espalhamento Raman. As frequências dos modos vibracionais são determinadas pela diferença entre as frequências da radiação espalhada e a da radiação incidente.⁹⁰ No caso da radiação incidente coincidir com a energia de uma transição eletrônica, ocorre o efeito Raman ressonante, que provoca a intensificação do sinal Raman até 10^5 vezes.⁹¹

No Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, através do tensor polarizabilidade, diferentemente do infravermelho onde se considera o momento de dipolo elétrico de transição, ou melhor, a variação desse momento de dipolo com a vibração.

A radiação eletromagnética induz um dipolo na molécula, produzindo o espalhamento do fóton, conhecido como espalhamento Raman. Em outras palavras, a presença de um campo elétrico causa, na molécula, deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos; os centros das cargas positivas e negativas não mais coincidirão, havendo formação de um dipolo induzido. A propriedade das cargas se rearranjarem sob a ação do campo constitui a polarizabilidade, que depende da facilidade com que ocorre a redistribuição eletrônica da molécula sob um campo elétrico. O momento de dipolo induzido (\vec{P}) está relacionado com a polarizabilidade (α) da molécula e com o campo elétrico da radiação eletromagnética incidente (\vec{E}), através da expressão: $\vec{P} = \alpha \vec{E}$.⁹⁰

Contudo, podemos considerar a polarizabilidade como uma medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico, e assim, devemos esperar valores elevados de α para moléculas contendo átomos pesado, envolvendo ligações químicas covalentes pouco polarizadas.⁹² Logo, a intensidade do sinal depende da polarizabilidade da molécula.

Para haver atividade no espectro Raman, deve ocorrer variação da polarizabilidade durante a vibração, $(\partial\alpha/\partial Q)_0 \neq 0$, e $\Delta v = \pm 1$, onde só serão ativas no Raman as vibrações cujas espécies de simetria contenham pelo menos alguma componente do tensor de polarizabilidade. Consideremos o caso mais comum, da transição do estado fundamental $v=0$ para o estado $v=1$.⁹¹

Quando ocorre que a radiação excitante se situa na região de uma banda de absorção intensa do composto, ocorre o efeito Raman ressonante e as bandas ficam bastante intensificadas. A razão disto é que para esta excitação o fóton incidente leva o sistema a um estado de energia intermediário que fica próximo a estados vibracionais e eletrônicos do nível eletrônico excitado. Isso resulta em um forte acoplamento entre os estados eletrônicos, vibracionais e o intermediário, produzindo a intensificação do espectro.^{90, 91} Sendo que os modos vibracionais intensificados são os envolvidos na transição eletrônica.⁹³

Os espectros Raman foram obtidos com laser com comprimento de onda de 514 nm. O ligante L1 é um excelente espalhador Raman,⁶⁶ evidenciado pela intensidade das bandas no Raman (Figura 33 e 35 – linha vermelha). Esta alta intensidade pode ser devido a efeito de intensificação por pré-ressonância em função da coincidência entre a frequência do laser e a cauda da banda R. Outra possibilidade seria a influência da isomerização de uma fração do ligante azo da amostra, onde a forma *cis* possui a banda R intensificada, no entanto, não obtivemos nenhuma evidência da forma *cis* nas condições experimentais – o equilíbrio é bastante deslocado para a forma *trans* a temperatura ambiente e irradiação de luz visível (em comprimento de onda maior que a transição $n-\pi^*$). De qualquer maneira, as bandas observadas para o L1 devem-se exclusivamente aos modos vibracionais da parte aromática conjugada fenilazopiridina, que estão envolvidos na transição $n-\pi^*$. Foram observadas bandas em 1582, 1456, 1419, 1300 e 1170 cm^{-1} , atribuídas a estiramentos que envolvem a porção aromática do azobenzeno, enquanto que as bandas vibracionais envolvendo a parte alifática não foram observadas. Porém isso pode ser apenas resultado da menor polarizabilidade da porção alifática em relação à porção aromática.

O complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ apresenta uma banda (MLCT1 $d_{\pi} \rightarrow \pi_1^*$) bem definida na região de incidência do laser, intensificando os modos relacionados a

essa transição de transferência de carga. O efeito Raman ressonante é bastante conhecido para os complexos de Rubipy.⁹⁴ O complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ apresenta três bandas de alta intensidade (Figura 33- linha azul) em 1600, 1550 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) e 1480 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), bandas de baixa intensidade na região abaixo de 1300 cm^{-1} , e banda de estiramento metal-ligante Ru-N em 665 cm^{-1} , que são coerentes com os dados relatados na literatura.⁸⁵

Quando o L1 é coordenado ao precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ (composto RubipyL1, Figura 33) suas bandas possuem intensidades comparáveis às da unidade $\text{Ru}(\text{bipy})_2$, sugerindo a existência do efeito ressonante nas bandas vibracionais localizadas em L1. Os espalhamentos correspondentes a esses modos são intensificados quando a energia do laser se aproxima das bandas MLCT Ru-bipy e MLCT Ru-azopy, estando essa última banda encoberta. A banda em 1170 cm^{-1} é atribuída aos modos vibracionais de estiramentos do grupo C-N_{azo}, C-O e deformação do grupo C-H.^{66, 67} Após a coordenação do ligante ocorre a intensificação da banda em 1020 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$). O composto ainda exibe uma banda em 665 cm^{-1} ($\nu_{\text{Ru-N}}$) característica do efeito ressonante na ligação Ru-N.⁹⁵

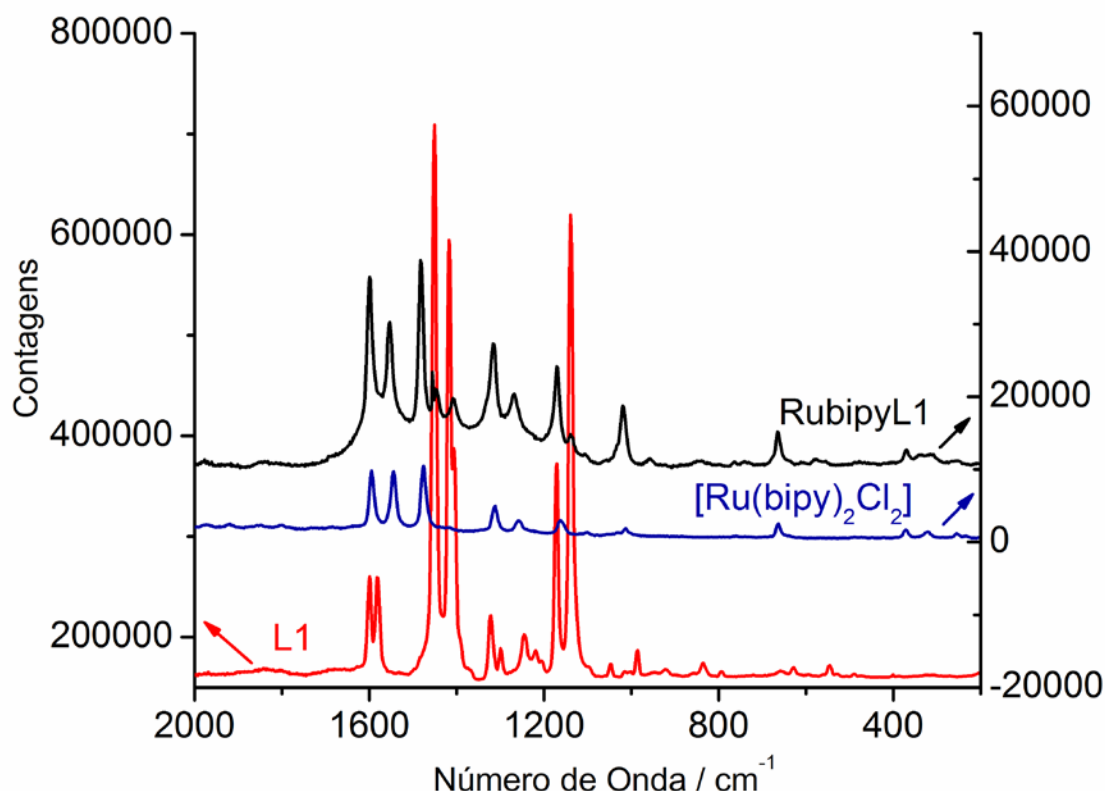


Figura 33. Espectros Raman do L1 (4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina), do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto RubipyL1 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$).

Para investigar a intensificação dos modos vibracionais do L1 foi utilizado BaSO_4 como padrão interno. Utilizou-se $1,02 \times 10^{-6}$ mol da amostra em 100 mg de BaSO_4 e $2,75 \times 10^{-6}$ mol do ligante L1 em 100 mg de BaSO_4 (Figura 34). Foram observadas as bandas características do BaSO_4 em 1139, 990 e 460 cm^{-1} (bandas marcadas por * na Figura 34). As bandas do ligante L1 em 1456 e 1419 cm^{-1} , sofrem uma intensificação de aproximadamente 7 vezes, em relação à quantidade de matéria, quando coordenado ao precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$. Nós atribuímos a um efeito de ressonância envolvido na transição eletrônica $\pi^*(\text{azo}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$ por volta de 514 nm.

As bandas em 1599 e 1170 cm^{-1} também foram intensificadas, mas essa intensificação não foi medida porque nessa região não envolve apenas os modos vibracionais do ligante, mas também do complexo precursor. Sendo que as bandas que

foram medidas a intensificação são de modos vibracionais somente do ligante L1 (Figura 34).

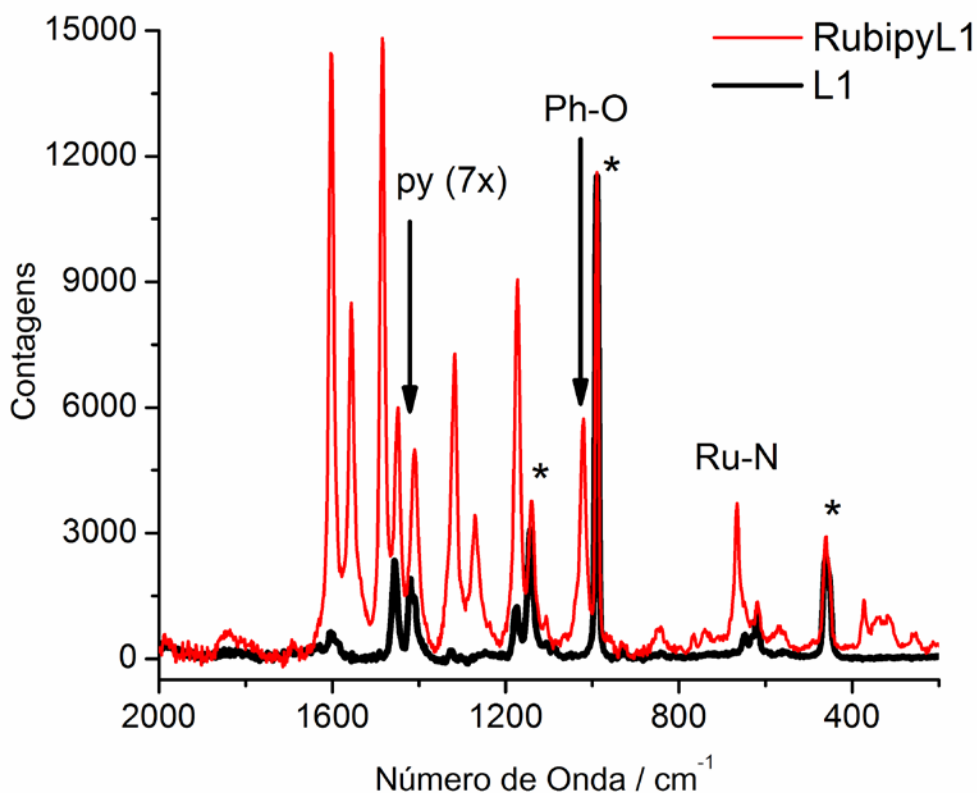


Figura 34. Espectros Raman do L1 (4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina) e do composto RubipyL1 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$) com o padrão BaSO_4 . As bandas destacadas por * são correspondentes ao BaSO_4 .

No espectro Raman do RuArL1 (Figura 35), que não possui banda de absorção na região de frequência do laser, o espectro não é tão intenso como no análogo RubipyL1 (evidenciado pela relação sinal:ruído). As bandas do ligante L1 mudam com a coordenação, a primeira banda em 1602 cm^{-1} que aparece duplicada no espectro do ligante livre agora aparece como uma banda simples, porém larga.²¹ A segunda banda duplicada do L1 continua sendo exibida desta forma, com um pequeno deslocamento para 1445 e 1406 cm^{-1} (ν_{CN}) e a terceira banda duplicada continua sendo exibida desta forma em 1300 cm^{-1} . O espectro também exibe bandas em 1170 ($\nu_{\text{C-Nazo}}$, $\nu_{\text{C-O}}$) e 1139

cm^{-1} (δ_{CH}) característica do ligante e a banda em 1025 cm^{-1} (ν_{COC}) é bastante intensificada no complexo. O composto ainda exibe as duas bandas características da unidade arenorutênio em 620 (π_{CC}) e em 506 cm^{-1} .

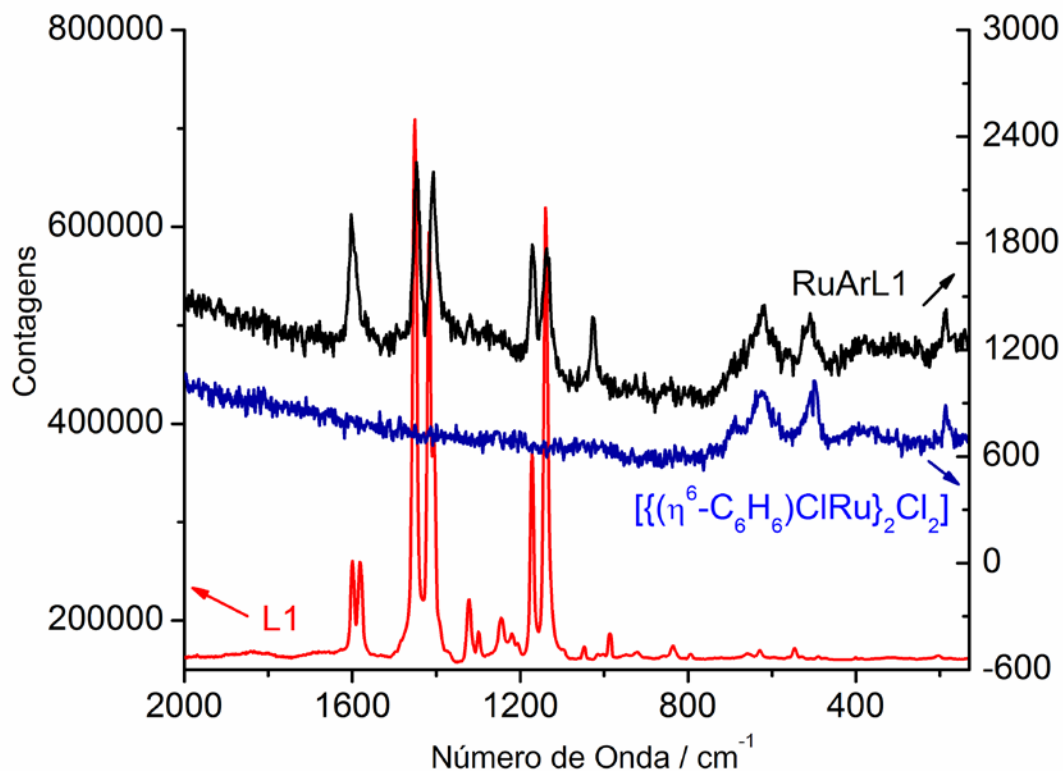


Figura 35. Espectros Raman do L1(4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina), do complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e do composto RuArL1 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$.

A intensificação do ligante L1 também foi calculada em relação ao composto RuArL1. Utilizou-se $1,57 \times 10^{-6}$ mol da amostra RuArL1 em 100mg de BaSO_4 e $2,75 \times 10^{-6}$ mol do ligante L1 em 100mg de BaSO_4 (Figura 36). Foram observadas as bandas características do BaSO_4 em 1139, 990 e 460 cm^{-1} (bandas marcadas por * na Figura 36). As bandas do ligante L1 em 1456 e 1419 cm^{-1} , sofrem uma intensificação de aproximadamente 9 vezes quando coordenado ao precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$. Essa intensificação é maior que a observada para o complexo RubipyL1. Pela Figura 28

pode-se notar que a banda atribuída a $n-\pi^*$ é bastante larga com cauda estendendo até a região de 510 nm, devido a presença de transição MLCT $\pi^*(\text{azo}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$ encoberta. Isso pode ser a explicação para a intensificação observada. Em 514 nm, a absorbância observada no espectro de RubipyL1 é maior que para RuArL1, no entanto para RubipyL1, outras transições MLCT (para os ligantes bipy) também caem nessa região. Isso pode explicar porque para RuArL1 a intensificação Raman foi superior, mesmo com uma menor absorbância na frequência do laser incidente.

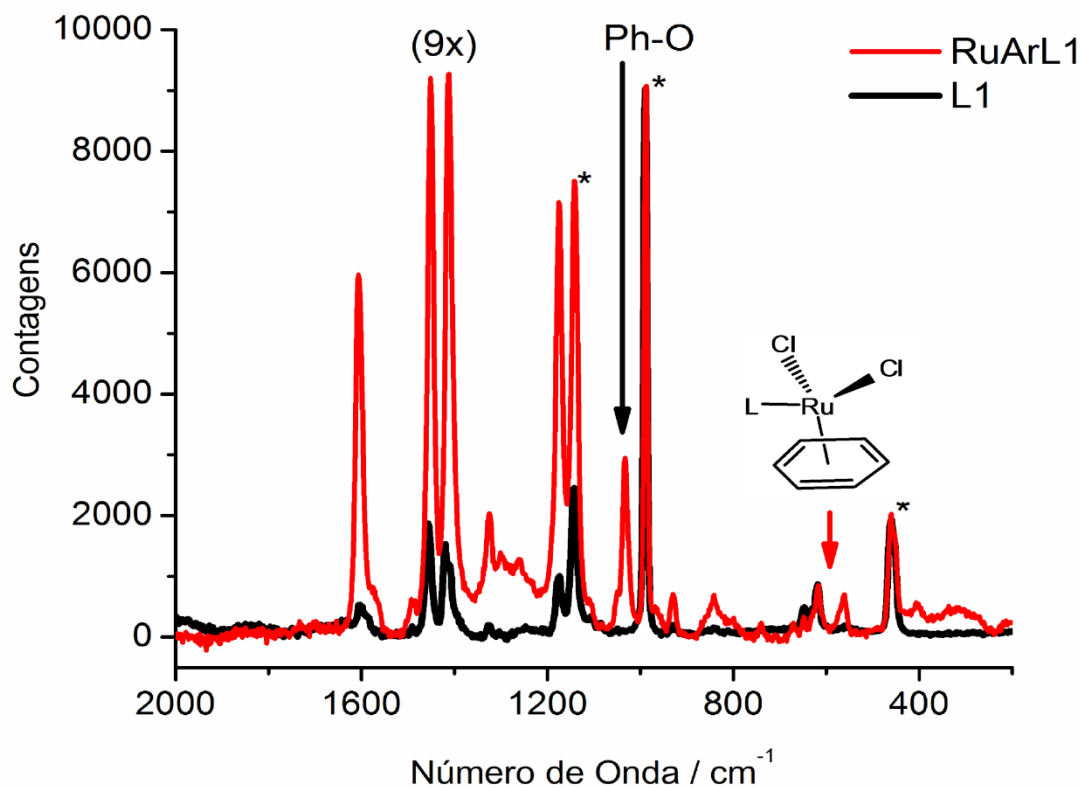


Figura 36. Espectros Raman do L1 (4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina) e do composto RuArL1 ($[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L1})\text{RuCl}_2]$) com o padrão BaSO₄. As bandas destacadas por * são correspondentes ao BaSO₄.

Devido à radiação incidente não coincidir com nenhuma banda de absorção do ligante L2 (Figura 37 – linha vermelha), o espectro do ligante livre é pouco intenso e a relação sinal-ruído é bastante baixa. Nesse caso, também foram observadas bandas relacionadas à porção aromática do ligante com bandas em 1600 e 1587 cm^{-1} (ν_{CC}). Não foi observada banda associada a ligação $\text{-C}\equiv\text{C-}$. No complexo RubipyL2 o espectro Raman (Figura 37) é muito similar ao espectro do precursor, evidenciando efeito ressonante apenas da porção Rubipy, com bandas em 1600 e 1553 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) e 1480 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), que não sofrem alteração de perfil em relação ao complexo precursor. O espectro exibe ainda bandas em 1268 e 1016 (ν_{COC}), 1167 ($\nu_{\text{C-C}}$, $\nu_{\text{C-O}}$) e 665 cm^{-1} ($\nu_{\text{Ru-N}}$).

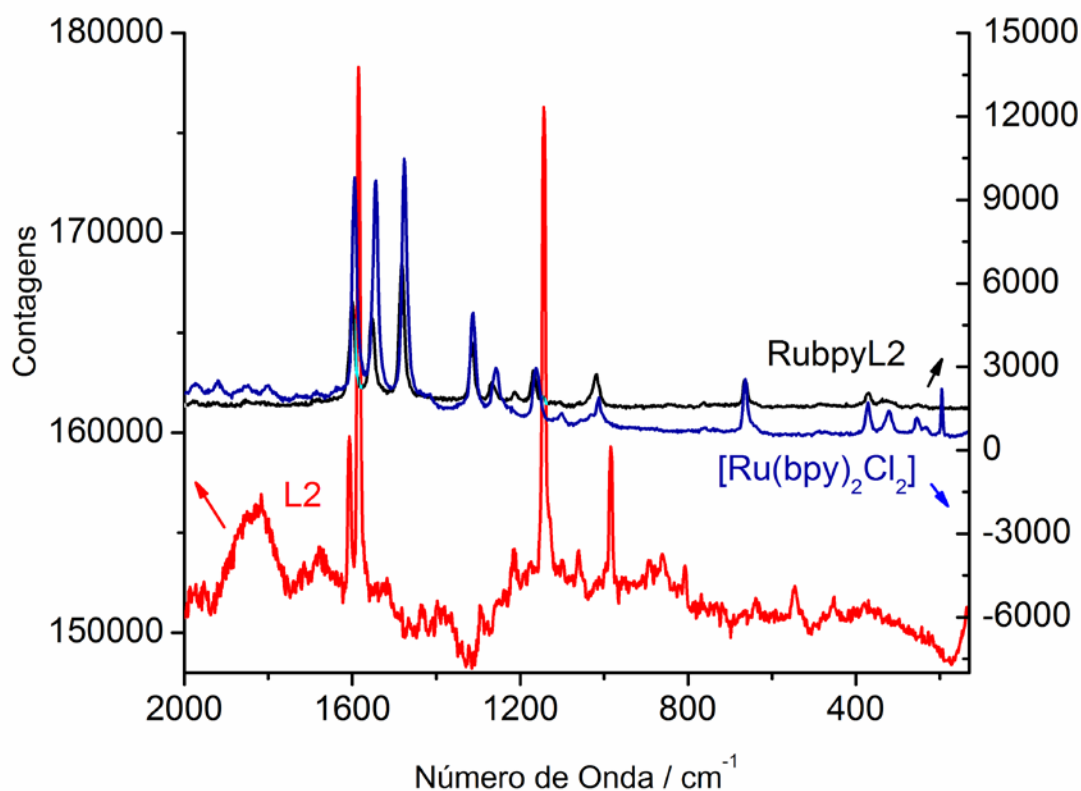


Figura 37. Espectros Raman do L2 (4-(4'-dodeciloxifeniletinil)piridina), do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ e do composto RubipyL2 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L2})(\text{Cl})]\text{PF}_6$.

O espectro Raman do composto RuArL2, só foi obtido quando se adicionou padrão interno de BaSO₄ na amostra (bandas características do BaSO₄ são observadas em 1139, 990 e 460cm⁻¹, Figura 38- linha preta). Isso pode ser entendido pelo fato da matriz branca de sulfato de bário favorecer o espalhamento da luz e com isso o sinal Raman foi intensificado. Já na medida feita na amostra sem sulfato de bário a fluorescência atrapalhou a medida. Além disso, são observadas bandas em 1600 (ν_{CC}), 1217 (ν_{as C-O-C}), 1168 (ν_{CC}, ν_{CO}), 1149 (δ_{CH}), 1034 cm⁻¹ (ν_{s C-O-C}). O composto também exibe duas bandas em 648 e 618 cm⁻¹ (π_{CC}), característicos da unidade de arenorutênio. Para o L2 não foi possível obter o espectro Raman com o padrão de BaSO₄. A dificuldade experimental impediu que fossem esclarecidos efeitos ressonantes para os complexos de L2. Até o momento, os resultados das Figuras 37 e 38 sugerem que não há intensificação das bandas de L2 com laser em 514 nm, provavelmente, pois as transições MLCT π*(etinil)←dπ(Ru) ocorrem acima de 514 (e energia superior a MLCT π*(azo)←dπ(Ru)), indicando que a energia do nível do orbital π*(etinil) está acima do π*(azo). Essa atribuição corrobora os resultados das Figuras 27-30.

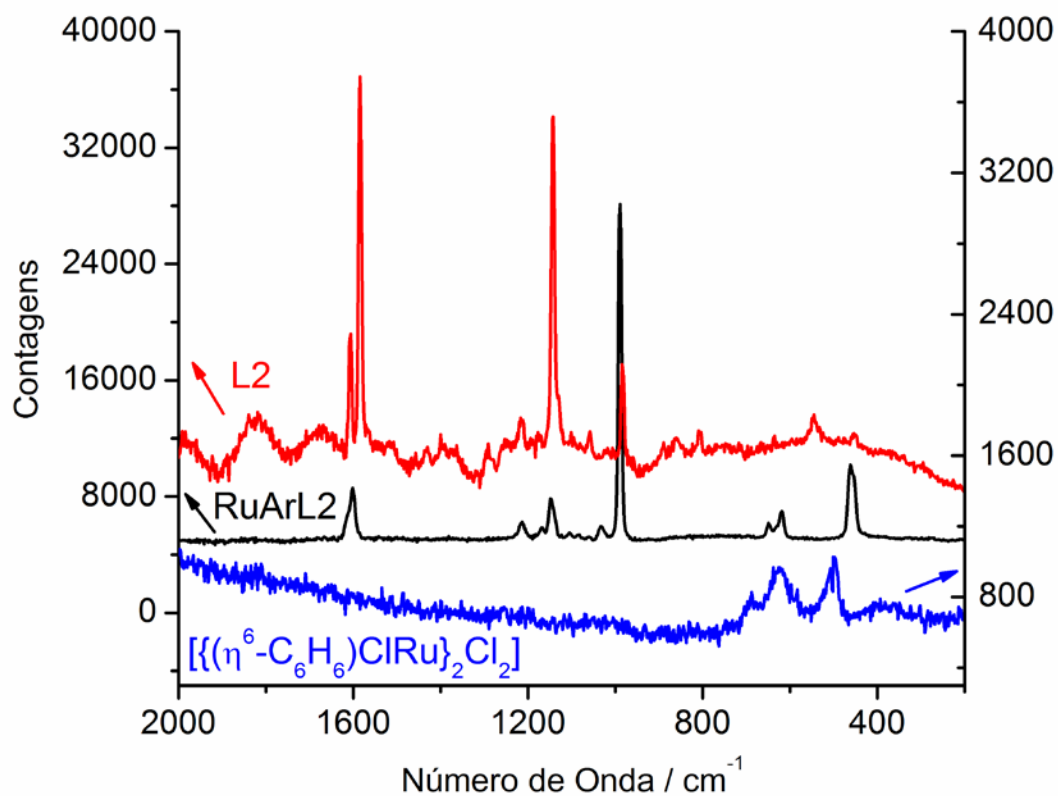


Figura 38. Espectros Raman do L2(4-(4'-dodeciloifeniletinil)piridina), do complexo precursor $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ e do composto RuArL2 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{L2})\text{RuCl}_2]$.

4.6. FILMES DE LANGMUIR-BLODGETT

A técnica de Langmuir-Blodgett (LB) permite produzir filmes ultra-finos com elevado grau de orientação e organização molecular. Dentre as várias aplicações desses filmes, mencionam-se dispositivos óticos não lineares, dispositivos piezoelétricos, sensores químicos e biológicos, células fotovoltaicas, eletrocatalise, dispositivos termocrômicos e revestimentos de fibras óticas, entre outros.⁹⁶ A técnica foi desenvolvida para moléculas anfifílicas, porém atualmente são empregados diferentes materiais desde ácidos graxos até nanopartículas.^{97, 98}

Os filmes auto-organizados são formados na interface água-ar. A parte hidrofílica da molécula interage com a água por meio de interações do tipo dipolo-dipolo ou dipolo-dipolo induzido, já a parte hidrofóbica fica voltada para o ar e interage com as moléculas vizinhas por meio de interações hidrofóbicas. Assim, as moléculas ficam aprisionadas na interface por possuírem a capacidade de formarem dois tipos de interações muito diferentes em uma mesma molécula.⁹⁹ Assim, quando moléculas anfifílicas são solubilizadas em um solvente adequado (volátil e imiscível com água) e espalhadas sobre a superfície da água, o solvente evapora deixando-as orientadas na interface líquido-ar.

Uma das técnicas que pode ser utilizada para a caracterização de filmes finos é a espectroscopia Raman, porém como este tipo de amostra apresenta baixa concentração de material, os espectros Raman só são observados se existirem efeitos intensificadores¹⁰⁰ como Raman Ressonante e/ou SERS (surface enhanced Raman scattering – efeito de intensificação de espalhamento Raman por superfície). A espectroscopia Raman Ressonante fornece um meio de monitoramento de frequências vibracionais de um cromóforo, independente da matriz.⁹³

O efeito de intensificação de espalhamento Raman por superfície¹⁰¹ (SERS), consiste na melhoria da intensidade do espalhamento Raman de moléculas, as quais estão em contato com as estruturas metálicas nanoestruturadas da superfície. O fator de intensificação SERS depende fortemente do tamanho e formato das nanoestruturas que dão origem ao efeito. Um valor médio de intensificação SERS é de cerca de 10^6 ,

sendo que localmente pode atingir até 10^{10} . Atualmente, são aceitos dois modelos para explicar o fenômeno SERS, o modelo eletromagnético e modelo químico.

O modelo eletromagnético considera a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície do metal devido à ressonância com o plasma de superfície. Essa teoria explica intensificações a longas distâncias e o espectro obtido deve ser similar aquele obtido das moléculas em solução, isso porque o efeito do campo elétrico tem uma dependência com a distância que separa a molécula da superfície ($1/r^{12}$), não dependendo, portanto, do contato entre elas; além disso, nesse tipo de mecanismo não se espera uma perturbação substancial na molécula espalhadora.¹⁰²

O modelo químico considera as modificações na polarizabilidade da molécula, α , geradas pela interação da molécula espalhadora com a superfície. Essa interação pode se dar pela formação de complexos de transferência de carga, ligações químicas convencionais com a superfície, ou ainda através de interações eletrostáticas. Neste caso, o contato com a superfície é essencial e os espectros obtidos dessa maneira podem divergir daqueles registrados de solução, seja por mudanças em intensidades relativas, largura a meia-altura, deslocamentos de frequências ou mesmo pelo aparecimento de novas bandas.¹⁰²

Contudo, o modelo químico contribui com apenas cerca de 2 ordens de grandeza para a intensificação total. Já o modelo eletromagnético contempla os fatores mais importantes que são a natureza e a morfologia da superfície metálica.¹⁰³

Os filmes de Langmuir-Blodgett (LB) foram confeccionados sobre substrato de ouro com o composto RubipyL1, a fim de compreender sua orientação sobre o substrato.

Na Figura 39 temos o espectro Raman do filme LB e do pó do composto RubipyL1, onde se pode observar que houve uma intensificação de cerca de 1,58 vezes nos modos vibracionais em torno de 1410 cm^{-1} , que envolvem estiramentos simétricos e deformações angulares no plano (δ_{CH} , ν_{CC} e $\nu_{\text{N=N}}$) no espectro do filme LB. Em Zhuang *et. al.*⁶⁶ a molécula de azopy (4,4'-azopiridina) foi adsorvida em substrato de prata e adotou uma orientação perpendicular em relação ao substrato, sendo que a interação do azopy foi com a superfície e necessariamente as moléculas estão adsorvidas pela py e adotaram esta orientação. Além disso, os modos no plano em

1495, 1465, 1413, 1333, 1167 e 990 cm^{-1} da molécula azopy são intensificados, o que não ocorreria se a molécula estivesse na posição horizontal.

No caso do composto RubipyL1 os modos intensificados são característicos da porção aromática do ligante L1, indicando que o ligante L1 está ligado ao rutênio, independente da orientação em relação ao substrato. De qualquer forma, o nosso resultado indica que as moléculas estão empacotadas paralelas entre si, limitando o estiramento anti-simétrico. Logo, existe um empacotamento ordenado no filme. No espectro Raman do filme LB do composto RubipyL2, a fluorescência atrapalhou a medida.

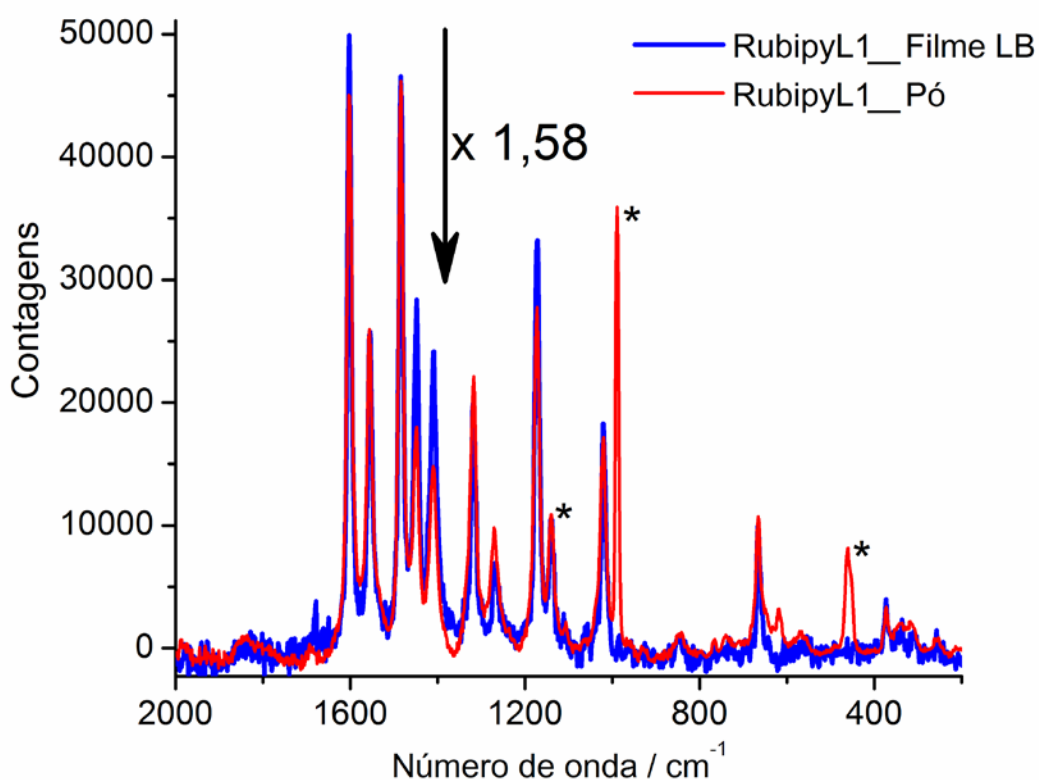


Figura 39. Espectros Raman: (azul) do Filme LB do composto RubipyL1, sobre substrato de ouro, (vermelho) do pó do composto RubipyL1. As bandas marcadas por * são correspondente ao BaSO_4 .

4.7. VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROELETROQUÍMICA UV-VÍSEL

A eletroquímica dos compostos derivados do $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ foram estudadas por voltametria cíclica e espectroeletroquímica UV-Vis. Os compostos derivados do $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}]_2\text{Cl}_2$ não apresentaram processos na voltametria cíclica.

4.7.1. Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos do composto RubipyL1 (Figura 42) possui dois processos, o primeiro processo é reversível com $E_{1/2} = 1,11 \text{ V}$, atribuído ao par $\text{Ru}^{3+/2+}$ e o segundo com $E_{1/2} = -0,72 \text{ V}$, sendo o processo reversível atribuído ao par $(\text{Ph-N})_2^{0/-}$.

Os processos redox do composto RubipyL1 encontram-se deslocados, o primeiro está deslocado $+0,49 \text{ V}$ em relação ao precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ (Figura 40) e o segundo deslocado $+0,24 \text{ V}$ em relação ao ligante livre (Figura 41).¹⁰⁴ Sendo que a separação do pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}) é de $0,1 \text{ V}$ para ambos os processos redox (Tabela 4). E a intensidade de corrente de pico (I_p) é diretamente proporcional a $v^{1/2}$ (Figura 43)

A troca de um íon Cl^- proporciona o deslocamento do potencial redox para valores mais positivos. O íon cloreto possui caráter doador σ e π que estabiliza o rutênio de alto estado de oxidação. A substituição por L1 (4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina) de caráter π aceitador promove maior estabilidade no complexo de baixo estado de oxidação, Ru(II) . O valor de $E_{1/2}$, deslocado positivamente $+0,26 \text{ V}$ em relação ao complexo análogo $[\text{H}_2(\text{MPyTPP})\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ ($[\text{H}_2(\text{MPyTPP})] = 5,10,15\text{-trifenil-20-(4-piridil)porfirina}$) de Engelmann⁸³ indica caráter removedor de densidade eletrônica do grupo fenilazo sobre o grupo piridínico, fornecendo uma estabilização adicional ao Ru(II) . Este mesmo efeito foi observado em Sizova *et al.*¹¹ para os complexos de $\text{cis-}[\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_2(\text{L})(\text{Cl})]^+$ ($\text{L} = 4\text{-aminopiridina (NH}_2\text{py)}$, $4\text{-metilpiridina (Mepy)}$, piridina (py) , $4,4'\text{-bipiridina (bipy)}$ e $4\text{-cianopiridina (CNpy)}$), com $E_{1/2} (\text{Ru}^{3+/2+})$ aumentado de $0,87\text{-}1,05 \text{ V}$ de acordo com o aumento do caráter π -aceitador dos substituintes na série $\text{L} = \text{NH}_2\text{py}$, Mepy , py , bipy e CNpy .

A parametrização eletroquímica de Lever *et al.*¹⁰⁵ foi utilizada para estimar o valor do potencial para o ligante L1, 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina, utilizando o valor de $E_{1/2}$ ($\text{Ru}^{3+/2+}$) e os valores de E_L tabelado para os outros ligantes, através da equação:

$$E_{\text{calc.}} = xE_L(X) + yE_L(Y) + zE_L(Z)$$

$$1,11 \text{ V} = 4E_{L(\text{bipy})}(0,259) + E_{L(\text{Cl}^-)}(-0,24) + E_{L(\text{azopy})}(Z)$$

$$E_{L(\text{azopy})} = 0,314 \text{ V}$$

O parâmetro E_L (L1) calculado é menor que o valor tabelado para 2-fenilazopiridina ($E_L=0,40 \text{ V}$). Isso indica um menor caráter removedor de densidade eletrônica pelo 4-fenilazopiridina de L1, em relação ao ligante 2-fenilazopiridina. Os potenciais eletroquímicos são aditivos em relação ao substituinte do ligante, ou seja, o substituinte do ligante coordenado ao metal irá influenciar no valor do potencial redox do composto.

O voltamograma ainda apresentou o potencial redox do ligante fenilazo e do rutênio afastado, indicando uma separação entre orbitais HOMO e LUMO de aproximadamente 1,83V.

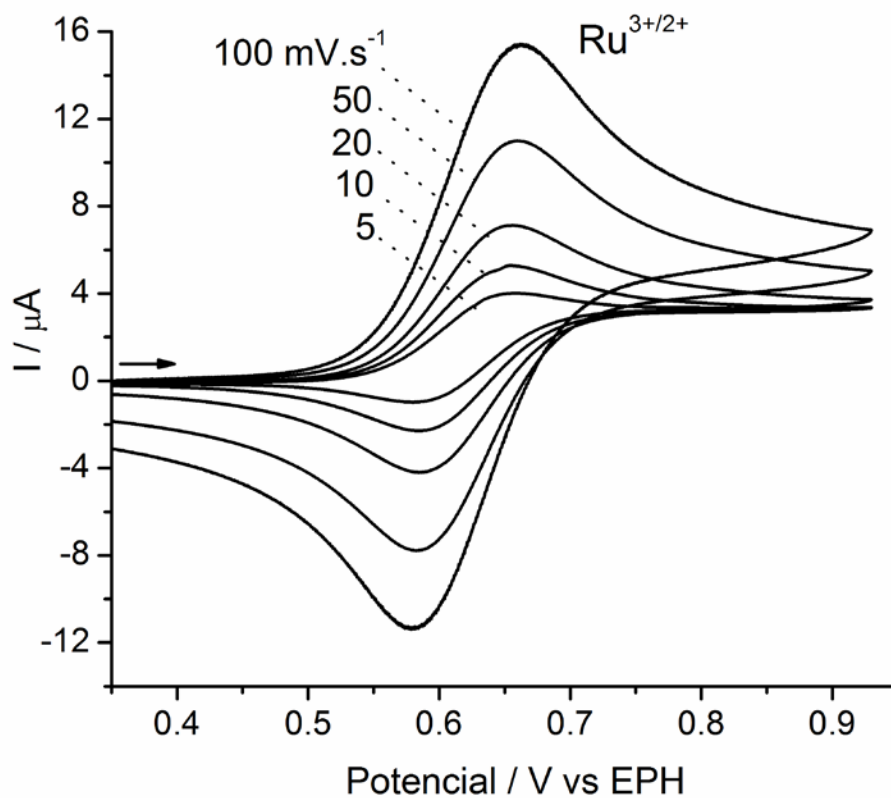


Figura 40. Voltamogramas Cíclicos do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$, obtidos a partir de soluções de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , em cinco velocidades (5, 10, 20, 50 e 100 mV.s^{-1}).

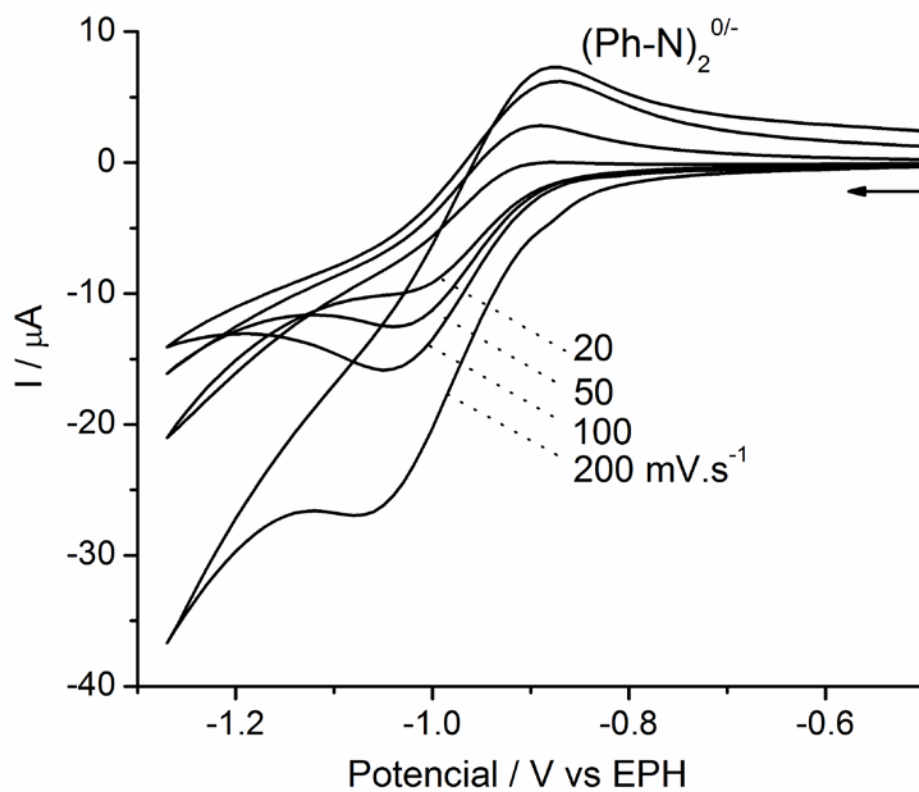


Figura 41. Voltamogramas Cíclicos do ligante 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina (L1) obtidos a partir de soluções de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , em quatro velocidades (20, 50, 100 e 200 mV.s^{-1}).

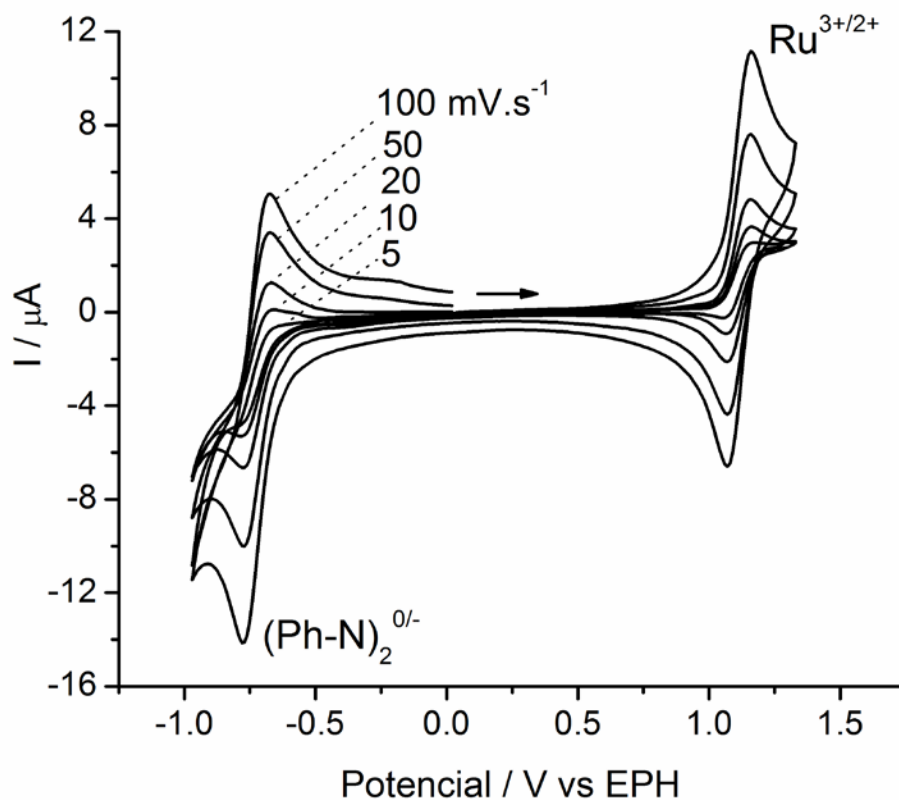


Figura 42. Voltamogramas Cíclicos do complexo RubipyL1 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$), obtidos a partir de soluções de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , em cinco velocidades (5, 10, 20, 50 e 100 mV.s^{-1}).

Tabela 4. Dados de voltametria cíclica do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$, do ligante 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina e dos compostos RubipyL1 e RubipyL2 em CH_2Cl_2 vs EPH.

Composto	$E_{1/2} \text{ Ru}^{3+/2+} \text{ (V)}$	$E_{1/2} (\text{Ph-N})_2^{0/-} \text{ (V)}$	$\Delta E_p \text{ (V)}$
Precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$	0.62	-	0.070
L1 4-(4'-dodeciloxifenilazo)piridina	-	-0.96	0.157
RubipyL1	1.11	-0.72	0.1
RubipyL2	1.11	-	0.09

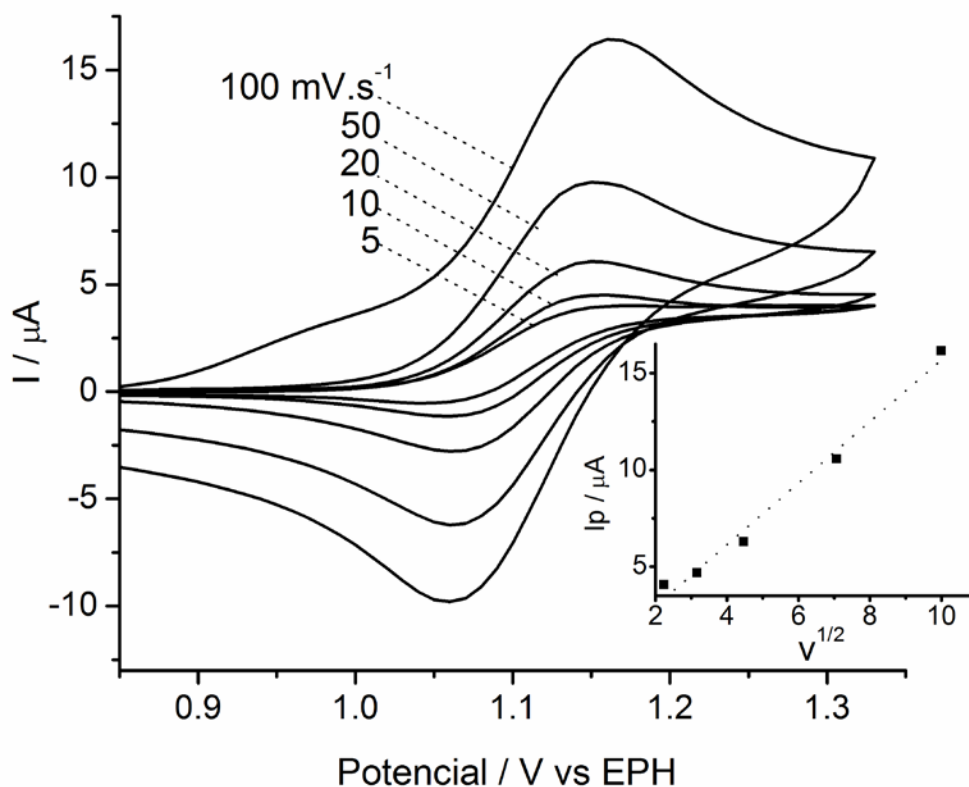


Figura 43. Voltamogramas Cíclicos do processo de oxidação do complexo RubipyL1 ($[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L1})(\text{Cl})]\text{PF}_6$), obtidos a partir de soluções de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , em cinco velocidades (5, 10, 20, 50 e 100 mV.s^{-1}). A inserção mostra a relação linear i_p versus $v^{1/2}$.

O voltamograma do composto RubipyL2 (Figura 44) possui um único processo reversível com $E_{1/2}$ também em 1,11 V, atribuído ao par $\text{Ru}^{3+/2+}$, indicando caráter similar entre fenilazopiridina e feniletinilpiridina. A separação dos picos catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}) é de 0,09V (Tabela 4). E a intensidade de corrente de pico (I_p) é diretamente proporcional a $v^{1/2}$ (Figura 44). No voltamograma foram observadas correntes de baixa intensidade em potenciais acima do par $\text{Ru}(\text{III/II})$ distorcendo o voltamograma. O melhor entendimento dos processos redox foi alcançado com os experimentos de espectroeletroquímica discutidos a seguir. O ligante L2 não apresentou processo na janela de trabalho empregada, logo sua redução deve ocorrer abaixo dessa janela de trabalho. Esse resultado é coerente com a atribuição da energia

do nível π^* (etinil) estar acima do π^* (azo). Com o resultado de $E_{1/2}$ obtém-se um mesmo valor de potencial calculado para L2, $E_{L(\text{etinilpy})}=0,314$ V.

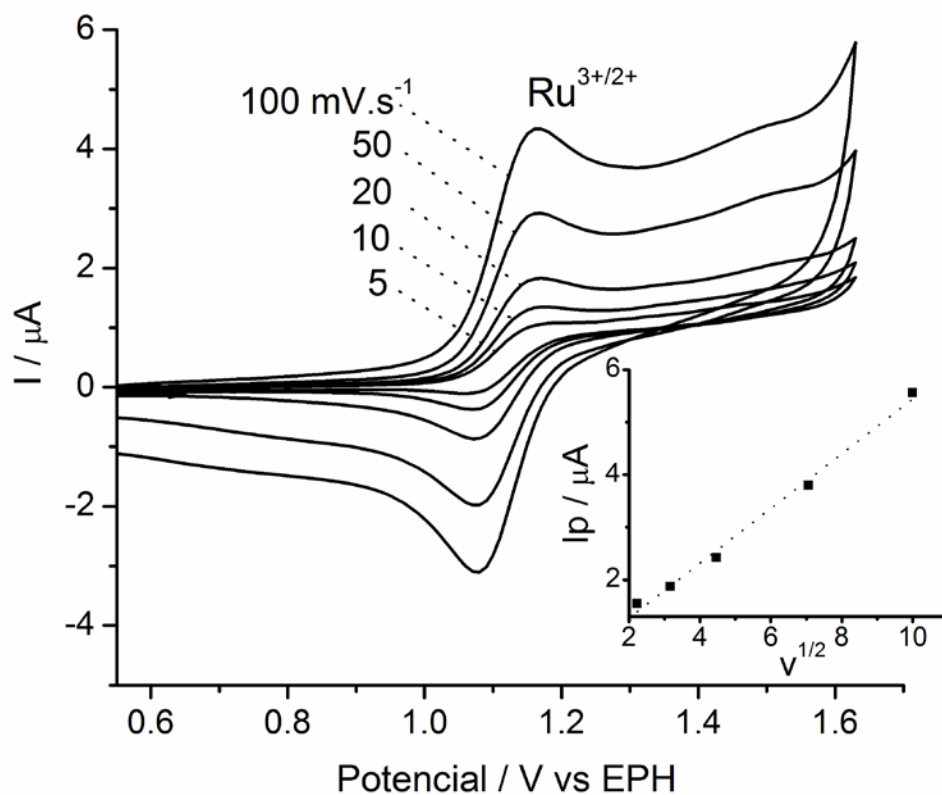


Figura 44. Voltamogramas Cíclicos do complexo RubipyL2([Ru(bipy)₂(L2)(Cl)]PF₆), obtidos a partir de soluções de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , em cinco velocidades (5, 10, 20, 50 e 100 mV.s^{-1}). A inserção mostra a relação linear i_p versus $v^{1/2}$.

4.7.2. Espectroeletróquímica UV-Vis

As Figuras 45 e 46 mostram a variação espectral dos compostos RubipyL1 e RubipyL2 mediante a aplicação de diversos potenciais. O espectro eletrônico do composto RubipyL1 apresentou bandas em 295 nm (bipy, $\pi^* \leftarrow \pi$), 375nm (grupo azo, $n \rightarrow \pi^*$), 480nm (azopy(π^*) \leftarrow (d π)Ru, MLCT), 507nm (bipy \leftarrow Ru, MLCT1) e 362nm (bipy \leftarrow Ru, MLCT2), sendo as duas últimas bandas encobertas pela banda $n \rightarrow \pi^*$. A oxidação do composto na faixa de 1,04 a 1,62V (Figura 45(B-I)) leva ao desaparecimento da banda MLCT, característico da oxidação do Ru(II) a Ru(III).^{83, 106} Concomitantemente a banda da bipy ($\pi^* \leftarrow \pi$) diminui de intensidade e ocorre um desdobramento, gerando duas bandas com máximos em 294 e 315nm. O mesmo comportamento ocorre com composto análogo [H₂(3-TPyP){Ru(bipy)₂Cl}₄] (H₂(3-TPyP)=5,10,15,20-Tetra(3-piridil)porfirina) de Mayer,¹⁰⁶ onde a banda bipy ($\pi^* \leftarrow \pi$) também se desdobra com máximos em 299 e 317nm.

A banda $n \rightarrow \pi^*$ também é alterada, onde é observado um deslocamento batocrômico (388nm) e um aumento de intensidade. Esse deslocamento batocrômico pode ser entendido como um efeito do aumento de carga do rutênio coordenado ao *N*-piridínico que perturba os níveis de energia relacionados aos orbitais π^* , efeito análogo ao que acontece a banda $\pi \rightarrow \pi^*$. Além disso, o processo é reversível na faixa do potencial aplicado, pois ao retornar os degraus do potencial o espectro retornou a forma inicial mantendo o ponto isobéstico definido em 440 nm,¹⁰⁶ indicando a presença de um equilíbrio simples no processo envolvido.

Ao aplicar potenciais na faixa de -0,50 a -0,90V (Figura 45(B-II)), foi observado o desaparecimento da banda $n \rightarrow \pi^*$ (375nm) e MLCT azopy \leftarrow Ru (480nm), permanecendo apenas as bandas MLCT1 (507nm) e MLCT2 bipy \leftarrow Ru (362nm), características da unidade Ru(bipy)₂. Enquanto, que a banda da bipy ($\pi^* \leftarrow \pi$) manteve-se praticamente inalterada, evidenciando a redução do ligante L1: 4-(4'-dodeciloifenilazo)piridina. Um ponto isobéstico bem definido é observado em 325nm.

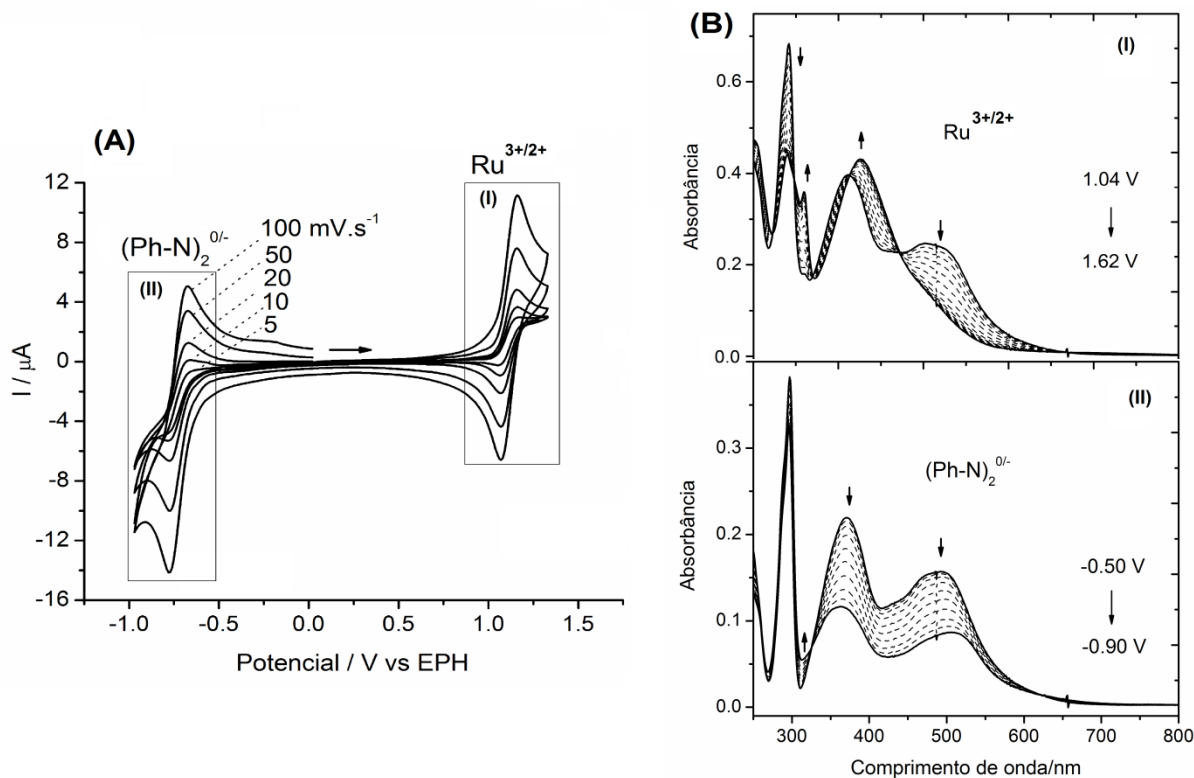


Figura 45. (A) Voltamogramas Cíclicos do composto RubipyL1. (B) Espectroeletróquímica UV-Vis do composto RubipyL1, obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , aplicando vários potenciais (I) 1.04 a 1.62V e (II) -0.50 a -0.90V.

O espectro eletrônico do composto RubipyL2 apresentou bandas em 295nm (bipy, $\pi^* \leftarrow \pi$), 315 e 334nm (grupo etinil, $n-\pi^*$), 378 e 450nm (bipy(π^*) \leftarrow Ru($d\pi$), MLCT). A oxidação do composto (Figura 46-B) na faixa de 1,03 a 1,69V leva ao desaparecimento da banda MLCT (450nm), característico da oxidação do Ru^{2+} a Ru^{3+} e corroborando a atribuição feita com os dados de voltametria cíclica.^{83, 106} A banda $\pi-\pi^*$ da bipy diminui de intensidade e as duas bandas $n-\pi^*$ do ligante se fundem e formam uma única banda de maior intensidade em 316 nm. Enquanto a banda MLCT em 378nm sofre um aumento de intensidade e um deslocamento para menores comprimentos de onda (366nm). No entanto, nesse caso não foi conseguido uma reversibilidade do processo como foi realizada para o RubipyL1. Como o processo de oxidação ocorre próximo do limite superior da janela de trabalho do solvente, pode estar ocorrendo um aumento da acidez como consequência da oxidação do solvente

juntamente com a oxidação do composto. Como resultado, pode estar ocorrendo reação química acoplada de substituição da unidade de Rubipy pela protonação do ligante. Essa atribuição foi feita considerando a não reversibilidade do processo e pela alteração espectral observada na banda $n-\pi^*$ (Figura 46B) ser muito similar a observada na protonação de L2 (Figura 32).

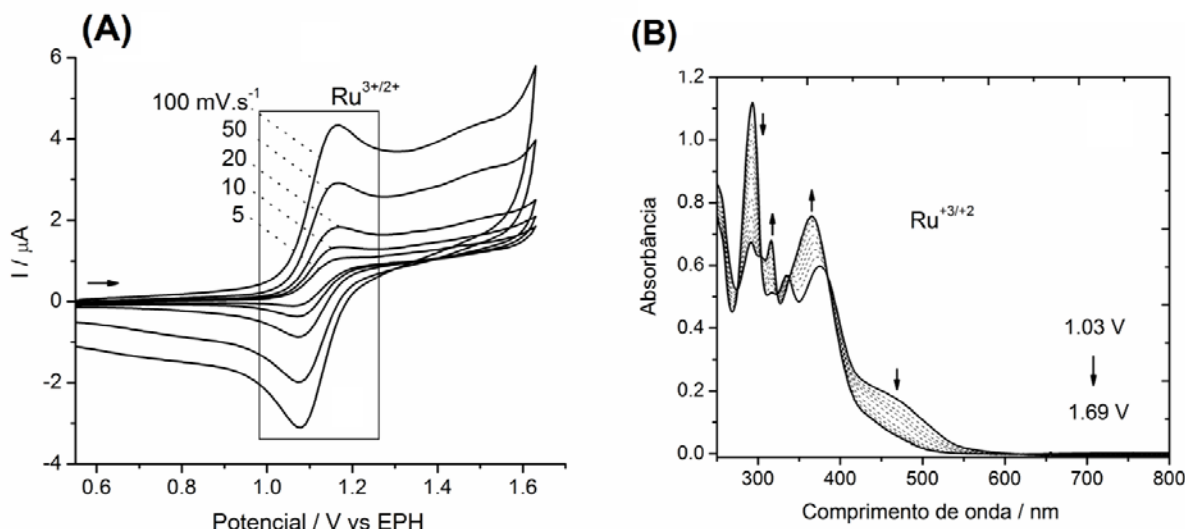


Figura 46. (A) Voltamogramas Cíclicos do composto RubipyL2. (B) Espectroeletróquímica UV-Vis do composto RubipyL2, obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , aplicando potenciais de 1.03 a 1.69V.

Apesar dos compostos de RuAr não apresentarem processos redox pela voltametria, foram investigadas mudanças espectrais através da espectroeletróquímica. O composto RuArL1 exibiu deslocamento da banda $n-\pi^*$ de 380nm para 404nm (Figura 47), ao aplicar potenciais na faixa de 0,25 a 1,11V. Esse processo também não se mostrou reversível e o comportamento sugere que ocorre protonação, assim como para RubipyL1. No entanto, o deslocamento observado é inferior ao observado para o ligante livre (Figura 31). No gráfico da inserção da Figura 47 é mostrado o comportamento do composto RuArL1 com adição de vapor de ácido clorídrico onde pode-se observar que as mudanças espectrais nas duas situações são muito similares.

Assim, nós atribuímos essa mudança na banda $n-\pi^*$ a protonação do ligante, devido ao aumento da acidez do solvente. Essa protonação pode não estar ocorrendo no resíduo *N*-piridínico, pois o deslocamento batocrômico não é da mesma ordem que o observado para o ligante livre. Essa protonação pode estar ocorrendo no nitrogênio azo. Isso pode ser análogo ao que ocorreu no experimento de ESI-MS em que foi adicionado ácido, resultando na fragmentação (no meio gasoso) além da substituição do rutênio pela protonação do ligante no *N*-piridínico.

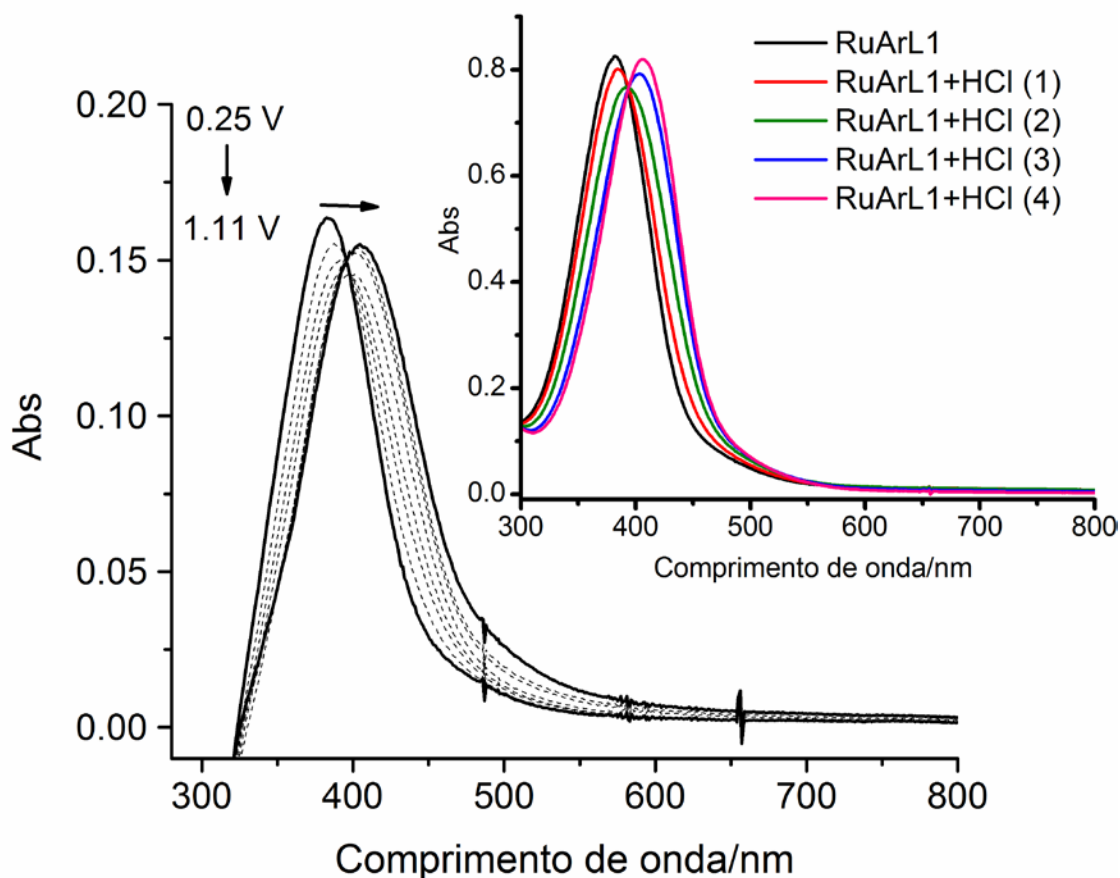


Figura 47. Espectroeletróquímica UV-Vis do composto RuArL1, obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , aplicando vários potenciais 0,25 a 1,11V. Na inserção os espectros eletrônicos do composto RuArL1 em solução de diclorometano, com adição de ácido clorídrico sucessivamente.

Para o composto RuArL2, o espectro eletrônico apresentou duas bandas em 335 e 347nm (grupo etinil, $n-\pi^*$) e outra banda em 440nm (MLCT $\text{Ar} \leftarrow \text{Ru}$). Ao aplicar potencial na faixa de 0,25 a 1,11 V as bandas $n-\pi^*$ se deslocam para maiores comprimentos de onda (350 e 380nm) e diminuem de intensidade. Na Figura 48, pode

se observar no gráfico da inserção o comportamento do composto RuArL2 com adição de vapor de ácido clorídrico. O comportamento do composto é semelhante em ambos os casos. Nesse caso a mudança espectral observada na Figura 48-inserida é muito similar ao observado na Figura 32, indicando claramente a substituição do RuAr pela protonação. Mas o resultado de espectroeletróquímica sugere que além da protonação, outros processos estão ocorrendo com a aplicação de potencial. Isso reforça a atribuição de reações acopladas observadas no experimento de ESI-MS, que levam a fragmentação do ligante.

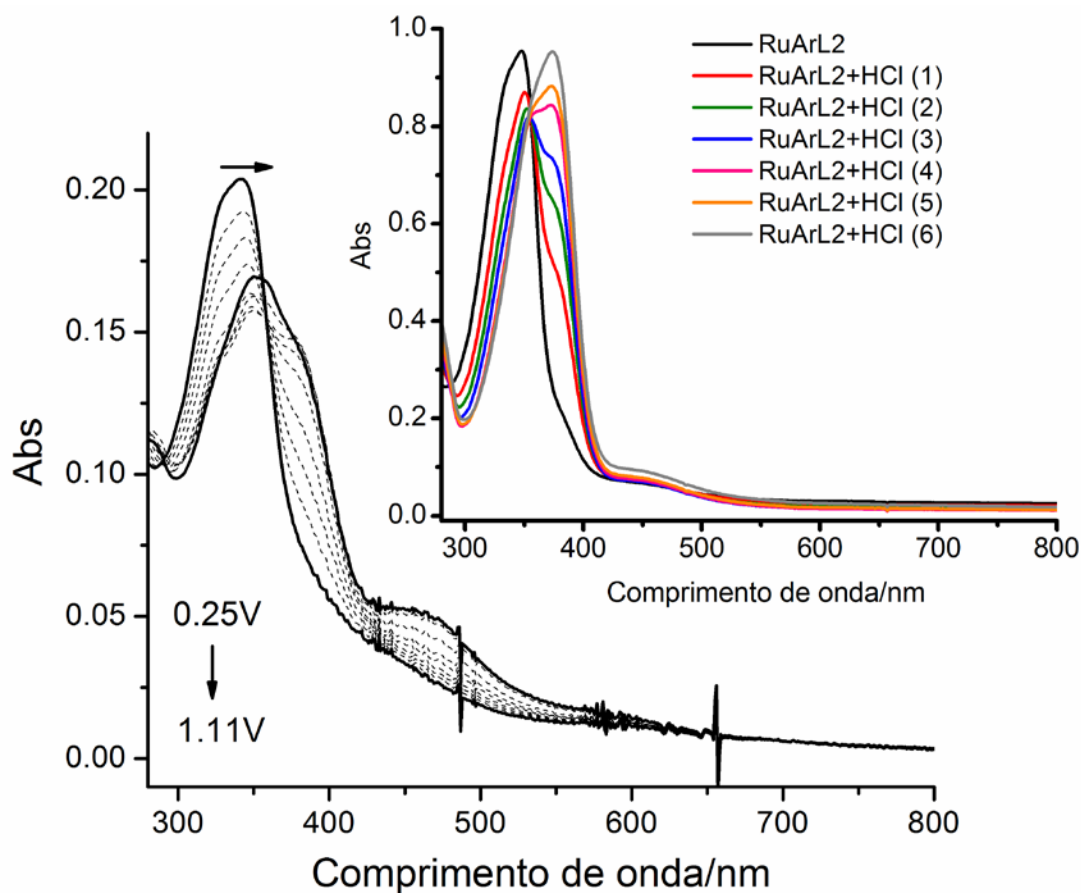


Figura 48. Espectroeletróquímica UV-Vis do composto RuArL2, obtidos a partir de soluções $3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , aplicando vários potenciais 0,25 a 1.11V. Na inserção os espectros eletrônicos do composto RuArL2 em solução de diclorometano, com adição de ácido clorídrico sucessivamente.

5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os compostos previstos foram sintetizados e os resultados indicam que as estruturas idealizadas estão condizentes. No entanto, os compostos de Ruareno apresentaram problemas em sua caracterização estrutural. Entretanto, os resultados de RMN de ^1H , FTIR, UV-vis e Raman indicam que estruturas idealizadas foram obtidas pela síntese.

A respeito dos ligantes azopy e etinilpy, ambos apresentaram banda de absorção intensa no UV com valores de ϵ próximos. Além disso, eles possuem um alto caráter π -aceitador através do orbital π^* , estabilizando os complexos de rutênio em seu estado de oxidação mais baixo e deslocando o potencial redox para valores mais positivos. Esse efeito é de interesse na aplicação destes cromóforos em células fotoeletroquímicas, pois ocorre uma diminuição do nível de energia do orbital HOMO, resultando num aumento da voltagem da célula. Além disso, os compostos são susceptíveis a auto-organização e possuem uma porção hidrofóbica que protege o centro metálico de reações fotoquímica indesejáveis.

Os resultados de Raman mostram um comportamento diferente entre os ligantes. O espectro do ligante azopy é bem intenso sugerindo efeito Raman Pré-Ressonante, pois há coincidência entre a frequência do laser e o final da banda R. Além disso, ocorreu uma intensificação nas bandas do ligante azopy quando coordenado aos complexos precursores. Para o ligante etinilpy, o espectro Raman apresenta sinais pouco intensos, com baixa relação sinal-ruído.

Os espectros Raman dos filmes LB de RubipyL1 também evidenciaram intensificação de modos simétricos de estiramento de L1, indicando uma organização paralela entre as moléculas no filme.

Os compostos de Rubipy absorvem intensamente a luz visível, o que os torna bons candidatos como sensibilizadores fotoquímicos em células solares para conversão de luz solar em energia. Além disso, apresentaram processos de oxidação reversíveis que é interessante para o estudo de reações fotoquímicas e processos fotofísicos como transferência de energia ou de elétrons fotoinduzidas.

De um modo geral, pode-se concluir pelos resultados obtidos que a coordenação dos ligantes fenilazo e feniletinil ao precursor $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]$ geram espécies bastantes estáveis que reúnem as propriedades de ambas as espécies. Além disso, a interação entre eles é suficientemente forte a ponto de afetar seus estados eletrônicos como o deslocamento batocrômico, diminuição da intensidade da banda $n-\pi^*$ e deslocamento do potencial para valores mais positivo devido o caráter π aceitador desses ligantes. Em suma, as propriedades eletrônicas e eletroquímicas foram bem estudadas e caracterizadas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P., *Química Inorgânica*. 4 ed.; Ed. Bookman: 2008.
2. Lee, J. D., *Química Inorgânica não tão concisa*. 5ª ed.: São Paulo, 1999; Vol. 1.
3. Rocha, R. C.; Toma, H. E., Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. *Química Nova* **2002**, 25, 624-638.
4. ARAKI, K.; TOMA, H., Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos. *Química Nova* **2002**, 25, (6), 962-975.
5. AARNTS, M. P.; WILMS, M. P.; PEELEN, K.; FRAANJE, J.; GOUBITZ, K.; HARTL, F.; STUFKENS, D. J.; BAERENDS, J. E.; VLCEK, A. J., Bonding Properties of a Novel Inorganometallic Complex, Ru(SnPh₃)₂(CO)₂(iPr-DAB)(iPr-DAB) N,N'-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadiene), and its Stable Radical-Anion, Studied by UV-Vis, IR, and EPR Spectroscopy, (Spectro-) Electrochemistry, and Density Functional Calculations. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, (19), 5468-5477.
6. YANG, W.-W.; ZHONG, Y.-W.; YOSHIKAWA, S.; SHAO, J.-Y.; MASAOKA, S.; SAKAI, K.; YAO, J.; HAGA, M.-a., Tuning of Redox Potentials by Introducing a Cyclometalated Bond to Bis-tridentate Ruthenium (II) Complexes Bearing Bis (N-methylbenzimidazolyl) benzene or-pyridine Ligands. *Inorganic Chemistry* **2011**, 51, (2), 890-899.
7. ERSHOV, A. Y.; LITKE, S.; LITKE, A.; MEZENTSEVA, T.; GRIGOR'EV, Y. M.; LYALIN, G., Effect of nonchromophoric ligands on the spectral characteristics of ruthenium (II)(2, 2'-bipyridine) diphosphine complexes. *Russian journal of general chemistry* **2002**, 72, (8), 1164-1166.
8. DURHAM, B.; WALSH, J. L.; CARTER, C. L.; MEYER, T. J., Synthetic Applications of Photosubstitution Reactions of Poly(pyridyl) Complexes of Ruthenium (II). *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, 860.
9. VALLE, E. Cinética da interação de N-heterocíclicos com o cis-[RuCl₂(dppb)(bipy)] (dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano, bipy = 2,2' bipyridina). Universidade Federal de São Carlos São Paulo, 2005.
10. BIRCHALL, J. D.; O'DONOGHUE, D. T.; WOOD, J. R., The Nature of Ru(bipy)₂Cl₂ in Dimethylsulfoxide Solutions. *Inorganica Chimica Acta* **1979**, 37, 461.
11. SIZOVA, O.; ERSHOV, A. Y.; IVANOVA, N.; SHASHKO, A.; KUTEIKINA-TEPLYAKOVA, A., Ru (II) chloro-bis (bipyridyl) complexes with substituted pyridine ligands: Interpretation of their electronic absorption spectra. *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2003**, 29, (7), 494-500.
12. ERSHOV, A. Y.; SHASHKO, A.; SIZOVA, O.; IVANOVA, N.; BUROV, S.; KUTEIKINA-TEPLYAKOVA, A., Chemistry of Polypyridine Ruthenium Complexes: VII. Electronic Structure and Photochemistry of cis-[Ru(2,2'-bpy)₂(L)(Cl)]⁺ Complexes. *Russian journal of general chemistry* **2003**, 73, (1), 135-140.
13. SIZOVA, O.; IVANOVA, N.; ERSHOV, A. Y.; SHASHKO, A., Chemistry of ruthenium polypyridine complexes: VIII. Electronic structure and reactivity of cis-[Ru (2,2'-Bpy)₂(L)Cl]⁺ complexes in excited states. *Russian journal of general chemistry* **2003**, 73, (12), 1846-1856.
14. KAES, C.; KATZ, A.; HOSSEINI, M. W., Bipyridine: The most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units. *Chemical Reviews* **2000**, 100, 3553.

15. ENDICOTT, J. F.; TAUBE, H., Oxidation-reduction reactions of complex ammines of ruthenium II-III. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84, 4984.
16. ENDICOTT, J. F.; TAUBE, H., Studies on oxidation-reduction reactions of ruthenium ammines. *Inorganic Chemistry* **1965**, 4, 437.
17. FORD, P. C.; STUERMER, D. H.; McDONALD, D. P., Photochemical reaction pathways of pentaamineruthenium complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1969**, 91, 6209.
18. Carlos, R. M., A aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência. *Química Nova* **2007**, 30, 1686-1694.
19. ENGELMANN, F. M. Caracterização de complexos supramoleculares meso(fenilpiridil)porfirinas e suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
20. Sotomayor, M. D. P. T.; Dias, I. L. T.; Lanza, M. R. V.; Moreira, A. B.; Kubota, L. T., Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. *Química Nova* **2008**, 31, 1755-1774.
21. ATKINS, P., PAULA, J., *Físico-Química*. 8° ed. Editora LTC: 2009; Vol. 1.
22. NIKOLAOU, S. Desenvolvimento de Estruturas Polinucleares Baseadas em Clusters Trinucleares e Complexos Poliimínicos de Rutênio: unidades de montagem em Química Supramolecular. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
23. NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPRY-BAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRATZEL, M., Conversion of light to electricity by cis-X2bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X= Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, (14), 6382-6390.
24. NAZEERUDDIN, M. K.; PECHY, P.; GRATZEL, M., Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex. *Chem. Commun.* **1997**, 1705-1706.
25. NAZEERUDDIN, M. K.; ZAKEERUDDIN, S.; LAGREF, J.-J.; LISKA, P.; COMTE, P.; BAROLO, C.; VISCARDI, G.; SCHENK, K.; GRATZEL, M., Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell. *Coordination chemistry reviews* **2004**, 248, (13), 1317-1328.
26. Lee, W.; Roh, S.-J.; Hyung, K.-H.; Park, J.; Lee, S.-H.; Han, S.-H., Photoelectrochemically polymerized polythiophene layers on ruthenium photosensitizers in dye-sensitized solar cells and their beneficial effects. *Solar Energy* **2009**, 83, (5), 690-695.
27. Funaki, T.; Yanagida, M.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Kasuga, K.; Kawanishi, Y.; Sugihara, H., A 2-quinolinecarboxylate-substituted ruthenium(II) complex as a new type of sensitizer for dye-sensitized solar cells. *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362, (7), 2519-2522.
28. Funaki, T.; Yanagida, M.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Kawanishi, Y.; Kasuga, K.; Sugihara, H., Ruthenium (II) complexes with π expanded ligand having phenylene-ethynylene moiety as sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, 93, (6-7), 729-732.
29. Yin, J.-F. V., M.; Bhattacharyaa, D.; Linb, H.-C. e Lu, K.-L., Structure optimization of ruthenium photosensitizers for efficient dye-sensitized solar cells – A goal toward a “bright” future. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256, 3008-3035.

30. O'Regan, B. e. G., M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, 353, 737-740.
31. Zhang, S.; Yang, X.; Numata, Y.; Han, L., Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6, (5), 1443-1464.
32. VELLA, F., Bioinorganic chemistry: Inorganic elements in the chemistry of life—an introduction and guide: By W Kaim and B Schwederski. pp 401. John Wiley and Sons, Chichester, UK. 1994. US \$39.95 ISBN 0-471-94369-X. *Biochemical Education* **1995**, 23, (3), 178-178.
33. JURIS, A.; BALZANI, V.; BARIGELLETTI, F.; CAMPAGNA, S.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A., Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence. *Coordination Chemistry Review* **1988**, 84, 85.
34. LEHN, J. M., Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supramolecules, and Molecular Devices. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1988**, 27, 89-112.
35. BALZANI, V., VENTURI, M., CREDI, A., *Molecular devices and machines: a journey into the nanoworld*. Wiley. com: 2003.
36. BARD, A. J., *Integrated Chemical Systems. A Chemical Approach to Nanotechnology*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1994.
37. JONES, D.; PRATT, L.; WILKINSON, G., π -Cyclohexadienyl compounds of manganese, rhenium, iron, and ruthenium. *Journal of the Chemical Society* **1962**, 4458.
38. WINKHAUS, G., SINGER, H., Ruthen(II)komplexe mit zweiziihnigem cycloheptatrien und benzol. *Journal of Organometallic Chemistry* **1967**, 7, 487-491.
39. BENNETT, M. A.; MATHESON, T. W., A simple preparation of bis-arene-ruthenium cationic complexes, including those containing different arenes. *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, 175, 87-93.
40. ZELONKA, R. A., BAIRD, M. C, Benzene Complexes of Ruthenium(II). *Canadian Journal of Chemistry* **1972**, 50, 3063-3072.
41. ALLARDYCE, C. S.; DYSON, P. J.; ELLIS, D. J.; SALTER, P. A.; SCOPELLITI, R., Synthesis and characterisation of some water soluble ruthenium(II)/arene complexes and an investigation of their antibiotic and antiviral properties. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 668, 35-42.
42. CHEN, H. M.; PARKINSON, J. A.; MORRIS, R. E.; SADLER, P. J., Highly Selective Binding of Organometallic Ruthenium Ethylenediamine Complexes to Nucleic Acids: Novel Recognition Mechanisms. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 173-186.
43. SUSS-FINK, G., Arene ruthenium complexes as anticancer agents. *Dalton Transactions* **2010**, 39, 1673-1688.
44. YAN, Y. K., MELCHART, M., HABTEMARIAM, A. and SADLER, P.J. , Organometallic chemistry, biology and medicine: ruthenium arene anticancer complexes. *Chemical Communications* **2005**, 4764-4776.
45. THERRIEN, B., Functionalised η^6 -arene ruthenium complexes. *Chem. Commun.* **2009**, 253, 493-519.
46. Smith, G. S.; Therrien, B., Targeted and multifunctional arene ruthenium chemotherapeutics. *Dalton Transactions* **2011**, 40, (41), 10793-10800.
47. SCHMITT, F., GOVINDASWAMY, P., SUSS-FINK, G., ANG, W. H., DYSON, P. J., JULLERAT-JEANNERET, L., THERRIEN, B. , Ruthenium Porphyrin Compounds for Photodynamic Therapy of Cancer. *Journal of Medicinal Chemistry* **2008**, 51, 1811-1816.

48. SCHMITT, F., GOVINDASWAMY, P., ZAVA, O., SUSS-FINK, G., JULLERAT-JEANNERET, L. e THERRIEN, B., Combined arene ruthenium porphyrins as chemotherapeutics and photosensitizers for cancer therapy. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2008**, 14, 101-109.
49. GOVENDER, P., ANTONELS, N.C., MATTSSON, J., RENFREW, A. K., DYSON, P. J., MOSS, J. R., THERRIEN, B. e SMITH, G. S, Anticancer activity of multinuclear arene ruthenium complexes coordinated to dendritic polypyridyl scaffolds. *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, 694, (21), 3470-3476.
50. COWAN, D. O., KAUFMAN, F., The Organic Solid State. Electron Transfer in a Mixed Valence Salt of Biferrocene. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, 92, 219-220.
51. García-Álvarez, R.; García-Garrido, S. E.; Díez, J.; Crochet, P.; Cadierno, V., Arene-Ruthenium(II) and Bis(allyl)-Ruthenium(IV) Complexes Containing 2-(Diphenylphosphanyl)pyridine Ligands: Potential Catalysts for Nitrile Hydration Reactions? *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 2012, (26), 4218-4230.
52. Raja, M. U.; Therrien, B.; Süß-Fink, G., Different coordination modes of dipyriddy ketimine ligands in cationic arene ruthenium complexes. *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, 29, (0), 194-196.
53. BETINI, I., GRAY, H. B., LIPPARD, S. J., VALENTINI, J. S. , *Bioinorganic Chemistry*. 1994; p 766.
54. MOMEKOV, G., MOMEKOVA, D. , Recent developments in antitumor platinum coordination compounds. *Expert Opin. Ther. Patents* **2006**, 16, (10), 1383-1403.
55. VAN RIJT, S. H., SADLER, P. J. , Current applications and future potential for bioinorganic chemistry in the development of anticancer drugs. *Drug discovery today* **2008**, 23/24, 1089-1097.
56. DOUGAN, S. J., HABTEMARIAM, A., MCHALE, S. E., PARSONS, S., SADLER, P. J, Catalytic organometallic anticancer complexes. *Proc.Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, 105, 11628-11633.
57. Antonarakis, E. S. e. E., A., Ruthenium-based chemotherapeutics: are they ready for prime time? *Cancer Chemother Pharmacol* **2010**, 66, 1-9.
58. MALINA, J., NOVAKOVA, O., KEPPLER, B. K., ALESSIO, E., BRABEC, V, Biophysical analysis of natural, Double-helical DNA modified by anticancerheterocyclic complexes of ruthenium (III) in cell free media. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2001**, 6, 435-445.
59. ALLARDYCE, C. S., DYSON, P. J., Ruthenium in medicine: Current clinical uses and future prospects. *Platinum Met. Rev.* **2001**, 45, 62-69.
60. HOTZE, A. C.; CASPERS, S. E.; DE VOS, D.; KOOIJMAN, H.; SPEK, A. L.; FLAMIGNI, A.; BACAC, M.; SAVA, G.; HAASNOOT, J. G.; REEDIJK, J., Structure-dependent in vitro cytotoxicity of the isomeric complexes [Ru (L) 2Cl₂](L= o-tolylazopyridine and 4-methyl-2-phenylazopyridine) in comparison to [Ru (azpy) 2Cl₂]. *J Biol Inorg Chem* **2004**, 9, (3), 354-364.
61. Sclaro, C.; Bergamo, A.; Brescacin, L.; Delfino, R.; Cocchietto, M.; Laurenczy, G.; Geldbach, T. J.; Sava, G.; Dyson, P. J., In Vitro and in Vivo Evaluation of Ruthenium(II)–Arene PTA Complexes. *Journal of Medicinal Chemistry* **2005**, 48, (12), 4161-4171.

62. Vock, C. A.; Scolaro, C.; Phillips, A. D.; Scopelliti, R.; Sava, G.; Dyson, P. J., Synthesis, Characterization, and in Vitro Evaluation of Novel Ruthenium(II) η^6 -Arene Imidazole Complexes. *Journal of Medicinal Chemistry* **2006**, 49, (18), 5552-5561.
63. Scolaro, C.; Geldbach, T. J.; Rochat, S.; Dorcier, A.; Gossens, C.; Bergamo, A.; Cocchietto, M.; Tavernelli, I.; Sava, G.; Rothlisberger, U.; Dyson, P. J., Influence of Hydrogen-Bonding Substituents on the Cytotoxicity of RAPTA Compounds. *Organometallics* **2005**, 25, (3), 756-765.
64. Scolaro, C.; Chaplin, A. B.; Hartinger, C. G.; Bergamo, A.; Cocchietto, M.; Keppler, B. K.; Sava, G.; Dyson, P. J., Tuning the hydrophobicity of ruthenium(ii)-arene (RAPTA) drugs to modify uptake, biomolecular interactions and efficacy. *Dalton Transactions* **2007**, (43), 5065-5072.
65. Bergamo, A. M., A.; Dyson P.J. e Sava, G., Modulation of the metastatic progression of breast cancer with an organometallic ruthenium compound. . *International Journal of Oncology* **2008**, 33, 1281-1289.
66. ZHUANG, Z., CHENG, J., WANG, X., YIN, Y., CHEN, G., ZHAO, B., ZHANG, H., ZHANG, G, Spectroscopy of 4,4'-azopyridine by density functional theory and surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Molecular Structure* **2006**, 794, 77-82.
67. ZHUANG, Z., SHANGA, X., WANG, X., RUAN, W., ZHAO, B, Density functional theory study on surface-enhanced Raman scattering of 4,4'-azopyridine on silver. *Spectrochimica Acta Part A* **2009**, 72, 954-958.
68. DOUGAN, S. J.; MELCHART, M.; HABTEMARIAM, A.; PARSONS, S.; SADLER, P. J., Phenylazo-pyridine and Phenylazo-pyrazole Chlorido Ruthenium(II) Arene Complexes: Arene Loss, Aquation, and Cancer Cell Cytotoxicity. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (26), 10882-10894.
69. KUMAR, G. S.; NECKERS, D. C., Photochemistry of azobenzene-containing polymers. *Chemical Reviews* **1989**, 89, (8), 1915-1925.
70. IRIE, M., Photoresponsive polymers. In *New Polymer Materials*, Springer: 1990; pp 27-67.
71. YAM, V. W.-W.; YANG, Y.; ZHANG, J.; CHU, B. W.-K.; ZHU, N., Synthesis, Characterization, and Photoisomerization Studies of Azo- and Stilbene-Containing Surfactant Rhenium(I) Complexes. *Organometallics* **2001**, 20, (23), 4911-4918.
72. SOUZA, E. R., SIGOLI, F. A, Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. *Química Nova* **2012**, 35, (9), 1841-1847.
73. Folcia, C. L.; Alonso, I.; Ortega, J.; Etxebarria, J.; Pintre, I.; Ros, M. B., Achiral Bent-Core Liquid Crystals with Azo and Azoxy Linkages: Structural and Nonlinear Optical Properties and Photoisomerization. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (19), 4617-4626.
74. WEST, P. J.; CIFUENTES, M. P.; SCHWICH, T.; RANGLES, M. D.; MORRALL, J. P.; KULASEKERA, E.; PETRIE, S.; STRANGER, R.; HUMPHREY, M. G., Syntheses and Spectroscopic, Structural, Electrochemical, Spectroelectrochemical, and Theoretical Studies of Osmium(II) Mono- and Bis-Alkynyl Complexes. *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, (20), 10495-10502.
75. Oppelt, K.; Egbe, D. A. M.; Monkowius, U.; List, M.; Zabel, M.; Sariciftci, N. S.; Knör, G., Luminescence and spectroscopic studies of organometallic rhodium and rhenium multichromophore systems carrying polypyridyl acceptor sites and phenylethynyl antenna subunits. *Journal of Organometallic Chemistry* **2011**, 696, (10), 2252-2258.
76. DEAMER, *The First Cell Membranes*. Astrobiology, v.2, n.4: 2002; Vol. 2.

77. FERREIRA, M. C., W.; ITRI, R.; TABAK, M., OLIVEIRA JR., O. N, Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). *Química Nova* **2005**, 28, (3), 502-510.
78. Joy, S.; Pal, P.; Mondal, T. K.; Talapatra, G. B.; Goswami, S., Synthesis of Amphiphilic Azo-Anion-Radical Complexes of Chromium(III) and the Development of Ultrathin Redox-Active Surfaces by the Langmuir-Schaefer Technique. *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, (6), 1761-1771.
79. TAMAI, N.; MIYASAKA, H., Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems. *Chemical Reviews* **2000**, 100, (5), 1875-1890.
80. MOTTA, V. T., *Bioquímica Básica*. Autolab Análises Clínicas, cap. 9, p. 227.
81. SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J., Mixed Phosphine 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium. *Inorganic Chemistry* **1978**, 17, 3334-3341.
82. SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7^{ed.}, Wiley: 2005.
83. ENGELMANN, F. M.; LOSCO, P.; WINNISCHOFER, H.; ARAKI, K.; TOMA, H. E., Synthesis, electrochemistry, spectroscopy and photophysical properties of a series of meso-phenylpyridylporphyrins with one to four pyridyl rings coordinated to [Ru (bipy) 2 Cl]⁺ groups. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2002**, 6, (01), 33-42.
84. CARCELLI, M., BACCHI, A., PELAGATTI, P., RISPOLI, G., ROGOLINO, D., SANCHEZ, T. W., SECHI, M., NEAMATI, N, Ruthenium arene complexes as HIV-1 integrase strand transfer inhibitors. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2013**, 118, 74-82.
85. NAKAMOTO, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6^{ed.}, Wiley-Interscience: 2009.
86. BRYAKT G. M; FERGUSON J. E.; POWELL, H. K. J., Charge-transfer and intraligand electronic spectra of bipyridyl complexes of iron, ruthenium, and osmium. *Aust. J. Chem.* **1971**, 24, 257-273.
87. GORE, P. H., WHEELER, O.H, Absorption Spectra of Aromatic Azo and Related Compounds. III. Substituted Azobenzenes *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, 26, 3295-3298.
88. WANG, H., DE YONKER, N. J., ZHANG, X., ZHAO, C., JI, L., MAO, Z-W., Photodissociation of a ruthenium(II) arene complex and its subsequent interactions with biomolecules: a density functional theory study. *J. Mol. Model.* **2012**, 18, 4675-4686.
89. ARAÚJO, C. S., DREW, M. G. B., FÉLIX, V., JACK, L., MADUREIRA, J., NEWELL, M., ROCHE, S., SANTOS, T. M., THOMAS, J. A., YELLOWLEES, L, RuII Electron Transfer Systems Containing S-Donor Ligands. *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, (8), 2250-2259.
90. SALA, O., I₂- Uma molécula didática. *Química Nova* **2008**, 31, 914-920.
91. SALA, O., *Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Editora Unesp: 1996.
92. SKOOG, D. A. H., F. J.; NIEMAN, T. A., *Princípios de análise instrumental*. 5.ed. Porto Alegre: Bookman: 2002.
93. Spiro, T. G., Resonance Raman spectroscopy. New structure probe for biological chromophores. *Accounts of Chemical Research* **1974**, 7, (10), 339-344.
94. Stufkens, D. J.; Snoeck, T. L.; Lever, A. B. P., Semiquinone-quinone redox species involving bis(bipyridine)ruthenium(II): resonance Raman spectra. *Inorganic Chemistry* **1988**, 27, (5), 953-956.

95. MURO-SMALL, M. L.; YARNELL, J. E.; MCCUSKER, C. E.; CASTELLANO, F. N., Spectroscopy and Photophysics in Cyclometalated RuII–Bis(bipyridyl) Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, 2012, (25), 4004-4011.
96. PATERNO, L. G. M., L. H. C., OLIVEIRA JR., O. N, Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. *Química Nova* **2001**, 24, (2), 228-235.
97. DABBOUSI, B. O., MURRAY, C.B., RUBNER, M.F. e BAWENDI, M.G., Langmuir-Blodgett Manipulation of Size-Selected CdSe Nanocrystallites. . *Chemistry of Materials* **1994**, 6, (2), 216-219.
98. LIU, C., SHAN, Y., ZHU, Y. e CHEN, K. , Magnetic monolayer film of oleic acid-stabilized Fe₃O₄ particles fabricated via Langmuir-Blodgett technique. *Thin Solid Films* **2009**, 518, (1), 324-327.
99. PETTY, M. C., Langmuir-Blodgett Films: An Introduction. *Cambridge University Press* **1996**.
100. FRANCIS, S. A., ELLISON, A.H. , Infrared Spectra of Monolayers on Metal Mirrors. *Journal of the Optical Society of America* **1959**, 49, (2), 131-137.
101. Fan, M.; Andrade, G. F. S.; Brolo, A. G., A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta* **2011**, 693, (1–2), 7-25.
102. Faria, D. L. A. d.; Temperini, M. L. A.; Sala, O., Vinte anos de efeito SERS. *Química Nova* **1999**, 22, 541-552.
103. Sant'Ana, A. C.; Corio, P.; Temperini, M. L. A., O efeito SERS na análise de traços: o papel das superfícies nanoestruturadas. *Química Nova* **2006**, 29, 805-810.
104. SADLER, J. L., BARD, A. J, The Electrochemical Reduction of Aromatic Azo Compounds. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, (8), 1979-1989.
105. Lever, A. B. P., Electrochemical parametrization of metal complex redox potentials, using the ruthenium(III)/ruthenium(II) couple to generate a ligand electrochemical series. *Inorganic Chemistry* **1990**, 29, (6), 1271-1285.
106. MAYER, I.; FORMIGA, A. L. B.; ENGELMANN, F. M.; WINNISCHOFER, H.; OLIVEIRA, P. V.; TOMAZELA, D. M.; EBERLIN, M. N.; TOMA, H. E.; ARAKI, K., Study of the spectroscopic and electrochemical properties of tetra-ruthenated porphyrins by theoretical–experimental approach. *Inorganica chimica acta* **2005**, 358, (9), 2629-2642.